UNIVERSITATEA "Al. I. CUZA" IAȘI
FACULTATEA DE CHIMIE

STUDIUL SISTEMELOR SINTETICE ȘI NATURALE METAL-SULF (M-S)

Doctorand
Paul CHIRIȚĂ

Conducător științific
Prof. dr. Ioan BERDAN

2000

UNIVERSITATEA "Al. I. CUZA" IAȘI
FACULTATEA DE CHIMIE

STUDIUL SISTEMELOR SINTETICE ȘI NATURALE METAL-SULF (M-S)

Conducător științific
Prof. dr. Ioan BERDAN

Doctorand
Paul CHIRIȚĂ

IAȘI 2000

CUPRINS

1. **PREZENTARE GENERALĂ A SISTEMULUI METAL - SULF** 1

2. **CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A COMPONENTELOR SISTEMULUI M-S** 4

2.1. STRUCTURI SPECIFICE SULFURILOR 4

2.2. LEGĂTURI SPECIFICE ÎN SULFURILE METALICE 6

2.2.1. *Pirita* 6

2.2.2. *Tiospineli* 10

2.2.3. *Pentlandite* 14

3. **STABILITATE ŞI DOMENII DE STABILITATE ÎN CADRUL SISTEMELOR M-S** 19

3.1. DIAGRAME T-X. STOECHIOMETRIA COMPUŞILOR Fe-S 19

3.1.1. *Troilita (FeS)* 24

3.1.2. *Mackinawita* (FeS_{1-x}) 24

3.1.3. *Pirotina "hexagonală"* ($Fe_{1-x}S$) 25

3.1.4. *Pirotina monoclinică* (Fe_7S_8) 28

3.1.5. *Pirotina"anormală"* (Fe_7S_8) 29

3.1.6. *Sulfura de fier gama,* (Fe_2S_3) 30

3.1.7. *Smytita* (Fe_9S_{11}) 30

3.1.8. *Gerigita* (Fe_3S_4) 32

3.1.9. *Pirita şi marcasita* (FeS_2) 33

3.2. DIAGRAME DE PRESIUNE PARŢIALĂ LA

TEMPERATURĂ RIDICATĂ 35
3.3. DIAGRAME P_{O2}-P_{S2}. DIAGRAMA Fe-O_2-S_2 36
3.4. RELAȚII DE STABILITATE ÎNTRE DIVERSELE COMPONENTE ALE SISTEMULUI Fe-S ÎN SOLUȚII APOASE 38
3.4.1. *Construcția diagramelor E_h-pH* 39
3.4.2. *Stabilitatea componentelor sistemului Fe-S funcție de ΣS* 40
3.4.3. *Relațiile de stabilitate dintre pirotină și pirită* 44
4. **METODE EXPERIMENTALE DE SINTEZĂ A SULFURILOR** 53
4.1. CÂTEVA PRINCIPII EXPERIMENTALE 54
4.2. PROCEDEE GENERALE DE OBȚINERE 54
4.2.1. *Sinteza piritei pe cale uscată* 54
4.2.2. *Metoda tubului de silice vidat* 58
4.3. CREȘTEREA UNOR MONOCRISTALE MARI 62
4.3.1. *Recristalizarea hidrotermală* 63
4.3.2. *Creșterea din topituri* 65
4.3.3. *Sublimarea* 65
4.3.4. *Transportul chimic prin vapori* 66
4.3.5. *Creșterea în curenți de halohenuri* 66
4.3.6. *Creșterea în geluri* 66
5. **CINETICA FORMĂRII SULFURILOR** 68
5.1. DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A CINETICII 68
5.1.1. *Metoda vitezei inițiale* 68
5.1.2. *Mecanismul de formare a FeS pornind de la goethită* 69
5.1.3. *Mecanismul reacției de formare a piritei din FeS, S și*

H_2S 70

5.1.4. *Mecamismul de formare a piritei prin acțiunea oxidantă a H_2S asupra monosulfurii de fier* 71

5.1.5. *Formarea piritei prin reacția dintre monosulfura de fier și specii dizolvate de sulf de proveniență organică sau anorganică* 75

5.1.6. *Sinteza piritei framboidale* 78

5.1.7. *Formarea FeS tertagonală* 78

5.2. CINETICA UNOR TRANSFORMĂRI ÎN FAZĂ SOLIDĂ 79

5.2.1. *Transformarea mackinawitei la pirotină hexagonală* 79

5.2.2. *Transformarea mackinawitei la greigit* 80

5.2.3. *Reacția de formare a smytitei, Fe_9S_{11}* 82

5.3. DEPENDENȚA COSTANTEI DE VITEZĂ DE TEMPERATURĂ 83

BIBLIOGRAFIE 86

1. PREZENTARE GENERALĂ A SISTEMULUI METAL - SULF

Combinaţiile chimice cu formula generală E_nS_m, în care E reprezintă un element cu caracter metalic sau unul situat la granița dintre metale și nemetale, sunt cunoscute sub denumirea de *sulfuri*.

Sulfurile sunt considerate ca săruri provenite de la acidul sulfhidric, H_2S, deși nu toate prezintă caracter salin. Natura legăturii M-S este mai covalentă decât a legăturii M-O, sulfurile prezentând caractere metalice mai pronunţate decât oxizii şi o varietate mai mare de compuşi. Cu toate că există o analogie formală între sulfuri şi oxizi, în opoziţie cu aceasta, tendinţa de a cristaliza în acelaşi tip de reţea se evidenţiază în puţine cazuri. În această ipostază se găsesc sulfurile ionice ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase, care sunt izostructurale cu oxizii corespunzători, cristalizând în reţele cubice de tip antifluorină respectiv cubice de tip NaCl:

Reţea cubică (antifluorină)	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O
	Li_2S	Na_2S	K_2S	Rb_2S
Reţea cubică (NaCl)	MgO	CaO	SrO	BaO
	MgS	CaS	SrS	BaS

Astfel de analogii structurale se întâlnesc și între oxizii și sulfurile de Be și Zn:

Reţea cubică (blendă)	BeO	ZnO
	BeS	ZnS

La fel, oxidul roșu de mercur și sulfura roșie de mercur cristalizează în reţele hexagonale în care se găsesc lanţuri elicoidale de tipul:

-Hg-E-Hg- ---------- unde E=O, S

Făcând o comparaţie structurală pentru celelalte tipuri de sulfuri şi oxizi, se constată că ele cristalizează în reţele cu totul diferite.

Aşa cum între oxizi şi fluoruri există asemănări structurale, unele sulfuri tind să cristalizeze în aceleaşi reţele cu clorurile, bromurile sau iodurile metalice.

Astfel, disulfurile de staniu, titan, zirconiu şi tantal cristalizează în reţele hexagonale, stratificate, de CdI_2, asemănător cu dibromurile şi diiodurile:

Reţele hexagonale de tip CdI_2	$Sn\,S_2$	TiS_2	ZrS_2	PtS_2
	$FeBr_2$	$CoBr_2$	ZrI_2	CdI_2

iar cele de niobiu şi tantal, în reţele romboedrice stratificate de $CdCl_2$ etc.

Sulfurile, mai mult decât oxizii, se caracterizează printr-o mare varietate de forme şi faze nestoechiometrice în jurul compoziţiilor limită, determinate de stoechiometrie. Numai sulfurile metalelor din grupele principale nu prezintă astfel de abateri de la stoechiometrie.

Ca şi în cazul oxizilor, sulfurile metalice pot fi clasificate, în funcţie de caracterul acid şi respectiv bazic al acestora, în sulfuri bazice, acide şi amfotere. Această clasificare este mai puţin obişnuită la această clasă de substanţe, iar în literatură vom întâlni clasificări ce au la bază alte criterii.

Considerând drept criteriu de clasificare numărul elementelor de natură diferită care sunt conţinute în formula minimală, în afară de sulf, sulfurile pot fi:

1) sulfuri monometalice sau binare;

2) sulfuri polimetalice sau mixte.

Un alt criteriu de clasificare este natura legăturii chimice, care se reflectă, în general, în tipul de structură. În funcţie de acest criteriu deosebim sulfuri ionice şi sulfuri intermediare.

O categorie specială de sulfuri este aceea în care sulful își păstrează forma catenară, existentă în sulful elementar, și apare sub formă de anion S_x^{2-}. Acest anion poartă denumirea de *anion polisulfură,* iar combinațiile sunt *polisulfuri.* Se cunosc polisulfuri pentru metalele alcaline, alcalino-pământoase precum și pentru o serie de metale de tip p sau d.

2. CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A COMPONENTELOR SISTEMULUI M-S

2.1. STRUCTURI SPECIFICE SULFURILOR

După criteriul structural, sulfurile pot fi clasificate în următoarele tipuri:

1) sulfuri ionice;

2) sulfuri covalente;

3) sulfuri cu structuri stratificate.

Sulfuri ionice, atât prin structura reţelei cât şi prin comportarea generală, sunt cele ale metalelor alcaline şi alcalino-pământoase de la magneziu la bariu.

Pentru restul metalelor din grupele principale, precum şi pentru metalele tranziţionale, este caracteristică contribuţia concomitentă a ambelor tipuri de interacţie. În multe cazuri apare şi o puternică contribuţie de legătură metalică, care este mai accentuată în cazul sulfurilor metalelor de tranziţie.

O caracteristică a sulfurilor este cea referitoare la tendinţa de a prezenta numere de coordinaţie mai mici decât ale oxizilor. Aceasta poate fi o consecinţă a impedimentelor sterice determinate de volumul mai mare al anionului S^{2-}, sau caracterului mai covalent al interacţiei chimice. Numărul de coordinaţie pentru cationii cu configuraţie de gaz rar, . . . s^2p^6, este determinat de factori geometrici.

Principalele tipuri de structuri întâlnite în cazul sulfurilor după stoechiometria acestora sunt prezentate în tabelul 1.

Tab. 1. Principalele tipuri de structuri întâlnite în cazul sulfurilor metalice

Stochiometria sulfurii	Natura rețelei	Sistemul cristalin	Denumirea tipului de rețea	Nr. de coordinație	Exemple de sulfuri
M_2S	Ionică	Cubic	antiflourină	4:8	Na_2S
	Covalentă	Monoclinică	antifluourină distorsionată	4:8	Cu_2S
	sau parțial covalentă	Hexagonal	anti-CdI_2	3:6	Tl_2S
MS	Ionică	Cubic	Clorură de sodiu	6:6	MgS
	Covalentă				PbS
	sau parțial covalentă		Blendă	4:4	BeS
		Ortorombic	Clorură de sodiu distorsionată	6:6	GeS
		Tetragonal	Cooperit	4:4	PtS
		Hexagonal	Wurtzită	4:4	ZnS
			Arseniură de nichel	6:6	NiS
M_2S_3			Blendă cu vacanțe cationice	4:4	-
	Covalentă sau parțial covalentă		Wurtzită cu vacanțe cationice	4:4	Ga_2S_3
			ortorombică	6:-	Ir_2S_3
MS_2	Covalentă	Romboedric stratificat	Diclorură de cadmiu	6:3	NbS_2
	sau parțial covalentă	Hexagonal stratificat	Diiodură de cadmiu	6:3	TiS_2
		Hexagonal stratificat	Molibdenită	6:3	MoS_2
		Cubic	Pirită	6:6	IrS_2
		Rombic	Marcasită	6:6	FeS_2

2.2. LEGĂTURI SPECIFICE ÎN SULFURILE METALICE

Comportamentul chimic şi fizic al sulfurilor este o consecinţă a modului de interacţiune al cationului metalic cu anionul sulfură. Această interacţiune poate fi explicată, în funcţie de natura metalului şi de stoechiometria sulfurii, prin prisma a două teorii 1) *teoria orbitalilor moleculari (TOM)* şi 2) *teoria benzilor (TB).*

Pentru a ilustra modul în care teoria orbitalilor moleculari şi teoria benzilor sunt utilizate în înţelegerea legăturilor şi a proprietăţilor sulfurilor metalelor tranziţionale, se pot alege trei sulfuri specifice, care sunt: (1) *pirita,* în care nu există interacţii directe sau indirecte între atomii de metal; (2) *tiospinelii,* în care apar interacţiuni indirecte metal-metal şi interacţiuni intermediate de atomii de sulf şi (3) *seriile de pentlandită,* în care există atât legături indirecte metal-metal cât şi interacţiuni directe sau legături.

2.2.1.Pirita

Structura piritei are la bază un aranjament cubic centrat pe feţe al ionilor componenţi, cu o structură similară NaCl. Cationii de Fe divalent sunt situaţi în poziţiile ionilor de Na. Anionii prezenţi sub formă de unităţi S_2^{2-} au situat centrul fiecărei legături S-S în poziţiile ionilor Cl. Fiecare atom de sulf se leagă de trei atomi metalici şi de un alt atom de sulf (atom situat în unitatea S_2), constituind un tetraedru distorsionat. Fiecare cation este coordinat de şase atomi de sulf, octaedrul comprimat de-a lungul axei trigonale astfel format împarte colţurile cu octaedrele vecine. Distanţa metal-sulf din pirită este apropiată de valoarea de 2,26 Å, fiind mai scurtă decât distanţa teoretică de 2,62 Å, obţinută prin adunarea razelor ionilor $^{VI}Fe^{2+}$ şi $^{IV}S_2^{2-}$. Acest lucru indică faptul că în structura piritei se realizează legături în mare parte covalente. Distanţele interatomice şi aranjamentul atomic au condus la idea că atomii de sulf prezintă o hibridizare de tip sp^3 a orbitalilor $3s$ şi $3p$ (Bither ş.a., 1968; Burns şi Vaughan, 1970; Goodenough, 1972; Brostigan şi Kjekshus, 1970). Unul din cei patru orbitali hibrizi este implicat în legătură cu un alt ion de sulf, iar ceilalţi trei sunt legaţi cu trei atomi metalici. Toţi autorii citaţi au presupus că orbitalii $4s$, $4p$ şi grupul e_g al orbitalilor $3d$ (aceia care au orientarea către ionii de sulf) ai cationilor formează orbitali hibrizi de tipul d^2sp^3.

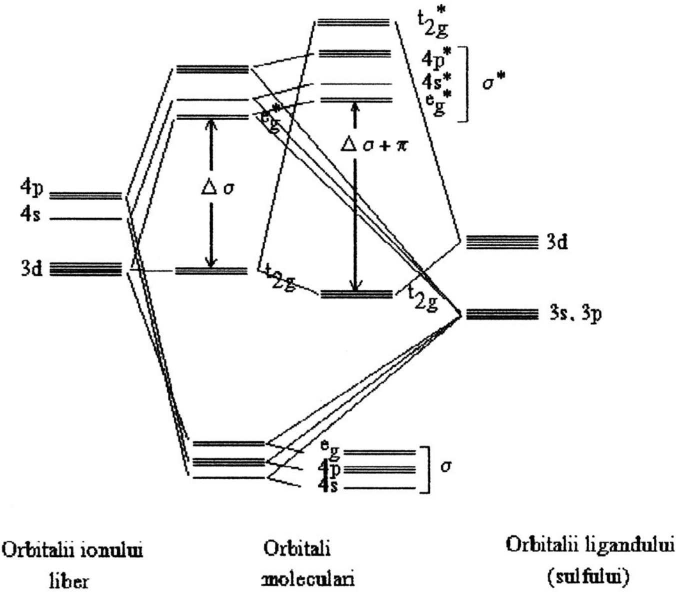

t2g*
4p*
4s*
eg*
σ*
Δ σ + π
eg*
4p
4s
3d
Δ σ
t2g
t2g
3d
3s, 3p
eg
4p
4s
σ
Orbitalii ionului liber
Orbitali moleculari
Orbitalii ligandului (sulfului)

Fig. 1. Diagrama nivelelor energetice ale orbitalilor moleculari din cazul sulfurilor metalelor tranziţionale.

Suprapunerea covalentă a orbitalilor hibrizi ai anionilor cât şi ai cationilor dă naştere la un set de orbitale moleculare de legătură (orbitali

σ, $1\sigma_{S\text{-}S} + 6\sigma_{M\text{-}S}$, în total şapte) şi un alt set de orbitali moleculari de antilegătură (σ^*). Deoarece sulful este mult mai electronegativ decât fierul, orbitalii de legătură (σ) au o localizare anionică (figura 1) şi sunt complet ocupaţi cu cei 14 electroni (12 de la sulf şi 2 de Fe), iar orbitalii de antilegătură au de obicei o situare cationică şi nu sunt ocupaţi.

Cei trei orbitali t_{2g} nu sunt implicaţi în legături de tip σ cu ionii de sulf şi rămân de nelegătură. Burns şi Vaughan (1970) consideră că aceşti orbitali sunt implicaţi în legături π cu orbitalii *3d* ai sulfului, deşi dovada existenţei unor legături π este mai puţin concludentă. Trebuie subliniat că orbitalii t_{2g} nu sunt total degeneraţi în structura piritei; există o distorsionare trigonală a tetredrului de atomi de sulf. În cazul FeS_2 şase electroni *3d* ai fierului bivalent, Fe(d^6) ocupă trei orbitali t_{2g}, având spinul împerecheat. Din acest motiv pirita este un *semiconductor diamagnetic*.

Suprapunerea covalentă a orbitalilor e_g ai Fe^{2+} cu orbitalii hibrizi sp^3 ai sulfului, conduce la destabilizarea acestor orbitali, şi implicit la formarea unei benzi înguste de antilegătură (σ*). Orice caracter conductor, de tip metalic, din compuşii de tip pirită poate fi atribuit unei completări parţiale a acestei benzi e^*. Deoarece toţi cei şase electroni *3d* sunt prezenţi în orbitalii t_{2g} din pirită, banda e^*_g este goală. În seria FeS_2, CoS_2, NiS_2 şi CuS_2, banda e^*_g se completează cu 0, 1, 2 şi respectiv 3 electroni. Creşterea populaţiei electronice din această bandă conduce la creşterea distanţelor interatomice, şi în consecinţă la o reducere a suprapunerii covalente a orbitalilor e_g cu orbitalii atomilor de sulf.

Tab. 2. Distanţele interatomice şi parametri celulei elementare pentru disulfurile unor metale tranziţionale.

	FeS_2	CoS_2	NiS_2	CuS_2
distanţa M^{2+}-S, Å	2,26	2,34	2,40	-
a, Å	5, 24	5,53	5,69	5,795
numărul de electroni din banda e^*_g	0	1	2	3

În consecinţă toţi ceilalţi parametri vor creşte în această serie, în ordinea indicată în tabelul 2. Mai mult, proprietăţile electrice şi magnetice se vor schimba odată cu creşterea populaţiei electronice din banda e^*_g. De exemplu, pirita este un *semiconductor diamagnetic,* iar CoS_2 este un *conductor metalic feromagnetic.*

Reiese clar din cele discutate mai sus că substituţia Fe cu Co sau Ni în structura piritei va conduce la creşterea parametrilor celulei elementare. Acest fapt vine în contradicţie cu ceea ce ne aşteptam să fie, luând în consideraţie valoarea razelor ionice. Mai mult, limitele soluţiilor solide în sistemul ternar FeS_2-CoS_2-NiS_2 pot fi de asemenea discutate prin prisma schemei de legătură discutate mai sus. Figura 2 arată că solubilitatea dintre FeS_2 şi NiS_2 nu este completă.

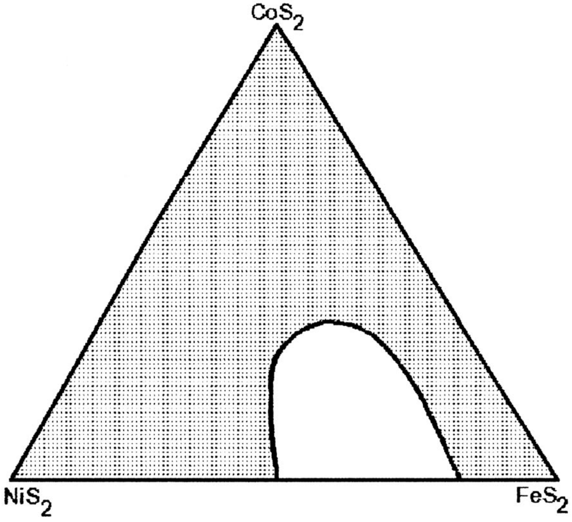


Fig.2. Soluţii solide în sistemul FeS_2-CoS_2-NiS_2 la 700°C.

Probabil acest lucru se datorează marilor diferenţe dintre distanţele interatomice Fe-S (2,26 Å) şi Ni-S (2,40 Å) din structura acestor compuşi. Distanţa Co-S (2,32 Å) este intermediară ca valoare între cea dintre Fe-S şi Ni-S, ceea ce face ca miscibilitatea CoS_2 să fie totală atât cu FeS_2 cât şi cu NiS_2.

2.2.2. Tiospineli

Printre sulfurile naturale cu o astfel de structură putem aminti carrolita ($CuCo_2S_4$), linnaeita (Co_3S_4), siegenita [$(Co,Ni)_3S_4$], polydymita (Ni_3S_4), violarita [$(FeNi_2)S_4$], greigita (Fe_3S_4) şi daubreelita [$(Fe,Mn,Zn)Cr_2S_4$].

Structura tiospinelilor se bazează pe împachetarea cubică compactă a atomilor de sulf. Cationii ocupă jumătate din poziţiile interstiţiale octaedrice libere şi o optime din poziţiile interstiţiale tetraedrice din celula elementară, care conţine opt unităţi AB_2S_4 (A reprezintă un cation bivalent iar B un cation trivalent). Când poziţiile tetraedrice sunt ocupate de un tip de cationi (numai de cationi bivalenţi), iar poziţiile octaedrice de un alt tip (adică de cationi trivalenţi), avem situaţia unei *structuri spinelice normale.* Altfel, când poziţiile octaedrice sunt ocupate de A şi un cation B, iar poziţiile tetraedrice de un cation B, avem cazul unei *structuri spinelice inverse.* Fiecare atom de sulf din structură este coordinat de trei octaedre cationice şi de un tetraedru cationic. Deşi acest fapt nu dă o indicaţie directă asupra interacţiilor metal-metal din structură, se crede în existenţa unor interacţii prin intermediul unui atom de sulf între cationii octaedrici şi între cationii octaedrici şi cei tetraedrici (Vaughan ş.a., 1971).

Goodenough (1969) şi Vaughan ş.a. (1971) explică legăturile din tiospineli prin utilizarea teoriei orbitalilor moleculari (TOM) şi a teoriei benzilor (TB). Pentru a ilustra caracteristicile legăturilor să luăm compusul, Co_3S_4, un tiospinel cu structură normală, deoarece poziţiile tetraedrice sunt ocupate de Co divalent, iar poziţiile octaedrice de Co trivalent. La fel ca în pirită ionii de sulf au o hibridizare sp^3. Orbitalii *4s* şi *4p* ai cobaltului octaedric trivalent (d^6) alături de grupul e_g de orbitali *3d*, se combină cu orbitalii sp^3 ai atomilor de sulf pentru a forma un set de orbitali de legătură stabili (σ_B) (care au o localizare anionică) şi un alt set de orbitali de antilegătură instabili (σ_B^*) (care au o localizare cationică). Cei şase electroni *3d* ai cobaltului trivalent ocupă cei trei orbitali *3d* (t_{2g}), de nelegătură, având spinul cuplat (adică *stare cu spin jos*). În consecinţă banda de antilegătură e_g^* din Co_3S_4 va fi goală. Orbitalii *4s, 4p* şi *3d* (grupul t_2) ai cobaltului divalent (d^7), din poziţiile tetraedrice, se combină cu orbitalii atomilor de sulf pentru a forma orbitalii de legătură (σ_A) şi de antilegătură (σ_B^*). Cei doi orbitali *3d* ai grupului *e* rămân de nelegătură şi sunt complet ocupaţi cu 4 electroni cuplaţi. Ceilalţi trei electroni ai $^{IV}Co^{2+}$ ocupă cei trei orbitali ai grupului t_2^* având spinul necuplat. Orbitalii de legătură (σ_A şi σ_B) formează banda de valenţă şi sunt complet ocupaţi cu electroni.

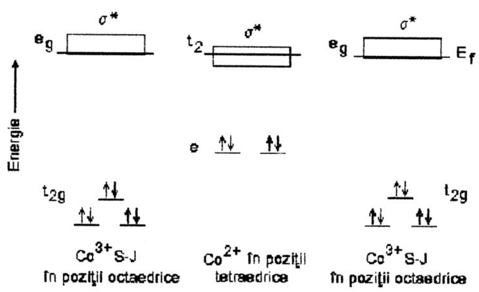


Fig. 3. Diagrama nivelelor energetice pentru orbitalii 3d din Co_3S_4.

Orbitalii de antilegătură (σ_A^* și σ_B^*) formează banda de conducție și sunt de obicei neocupați. Grupul de orbitali de antilegătură e_g^* al ionilor Co^{3+} octaedrici și grupul t_2^* al ionilor Co^{2+} formează o bandă sub banda de conducție principală. Interacțiunile între ionii de cobalt situați în poziții tetraedrice și octaedrice se realizează prin contopirea benzilor e_g^* și t_2^* sub forma unei singure benzi, înguste și parțial ocupate cu electroni, electroni ce sunt complet delocalizați (figura 3). Din acest motiv, Co_3O_4 prezintă proprietăți metalice cu un comportament paramagnetic independent de temperatură (*paramagnetism Pauli*). Oricum, cele două benzi de antilegătură formate din orbitali *3d* se pot sau nu suprapune, totul depinzând de tipul celor doi cationi ce ocupă cele două poziții cristalografice, și de asemenea de gradul de extindere al legăturii covalente metal-sulf pentru fiecare din aceste poziții. Dacă există o diferență energetică între benzile e_g^* și t_2^*, ca de exemplu în cazul compusului $FeCr_2S_4$, atunci electronii *d* tind să fie localizați pe cationi, iar schimbarea interacțiunilor magnetice conduce la un comportament *fero-, antifero-* și *ferimagnetic*, iar sulfurile devin *semiconductoare.*

Variația proprietăților fizice care apare în cazul tiospinelilor poate fi explicată prin schema expusă în continuare (Vaughan ș.a., 1971). În seria linnaeită-polydymită substituția Co prin Ni are ca rezultat o creștere a numărului de electroni *3d* din banda de antilegătură. În polydymită un *tiospinel invers,* cu o distribuție formală a cationilor $Ni^{3+}[Ni^{2+},Ni^{3+}]S_8$, vor exista 6 electroni în banda *d*, în opoziție cu cei numai trei din cazul Co_3S_4. De aceea, subtituția Co prin Ni în seria de soluții solide linnaeită-siegenită-polydymită conduce la o creștere a parametrilor celulei elementare. Mai mult, este știut că înlocuirea Co cu Ni în Co_3S_4 nu alterează fundamental structura de bandă, din acest motiv existența acestei serii de soluţii solide este simplu de explicat (Vaughan ş.a., 1971). În cazul tiospinelului cu Fe, greigita (Fe_3S_4), fierul trivalent cu spin înalt ocupă poziţiile tetraedrice şi una din cele două poziţii octaedrice, pe când fierul divalent cu spin înalt ocupă celelalte poziţii octaedrice. Prezenţa fierului cu spin înalt conduce la o suprapunere neglijabilă între benzile de antilegătură e_g^* şi t_2^*, iar greigita este un *semiconductor*. Datorită diferenţelor între stările de spin ale Fe şi Co în cele două structuri, soluţia solidă dintre aceşti doi membri este limitată (figura 4).

Lipsa unei miscibilităţi complete între violarită, în care una dintre poziţiile octaedrice este ocupată de fierul divalent de spin jos şi greigită, se explică a fi datorată diferenţelor dintre stările de spin ale fierului din cele două structuri.

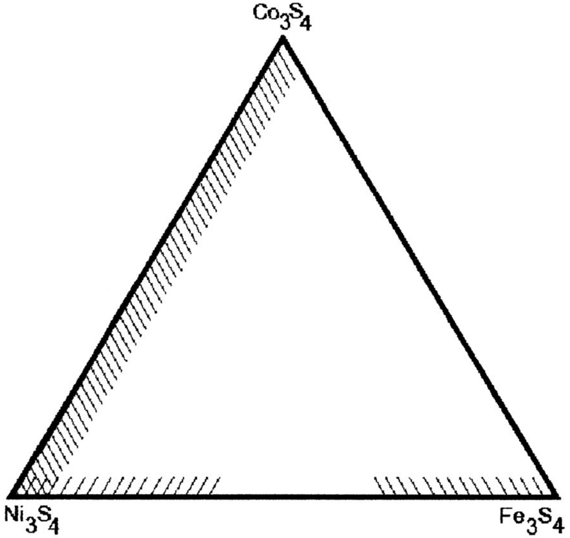


Fig. 4. Soluţii solide în sistemul tiospinelic Fe_3S_4-Co_3S_4-Ni_3S_4.

2.2.3. Pentlandite

Compoziţia chimică a pentlanditelor naturale este dată de formula generală M_9S_8, unde M poate fi Fe, Co şi Ni. Structura pentlanditelor se bazează pe o împachetare pseudocubică a atomilor de sulf. În celula elementară a unei pentlandite se găsesc patru unităţi de tipul M_8S_9. Cationii ocupă o optime din poziţiile interstiţiilor octaedrice şi jumătate din poziţiile tetraedrice.

Tetraedrele S_4 sunt distorsionate trigonal. Atomii de sulf ocupă două tipuri de poziţii în celula elementară, una cu sulful înconjurat de patru cationi, iar cealaltă în care ionul de sulf este înconjurat de cinci cationi metalici. Legătura poate fi explicată făcând apel la modelul structural al Co_8S_9. Distanţa interatomică în Co_8S_9 (de asemenea o pentlandită naturală) şi proprietăţile ei electrice şi magnetice sugerează existenţa unei legături metal-sulf extinse şi a unor interacţii metal-metal. Orbitalii *4s*, *4p* şi grupul t_2 ai Co tetraedric, suprapuşi peste orbitalii *3s* şi *3p* ai sulfului, formează orbitalii moleculari de legătură (σ) şi de antilegătură (σ^*). Grupul de orbitali de nelegătură *e* este ocupat cu patru electroni cu spinul cuplat. Restul de trei electroni ai Co ocupă banda de antilegătură t_2^*. Suprapunerea orbitalilor Co-ului octaedric şi ai sulfului conduce la formarea unei benzi înguste a orbitalilor e_g^* ai cobaltului. Orbitalii de nelegătură t_{2g} vor fi ocupaţi cu şase electroni având spinul cuplat, iar electronii rămaşi (presupunând că este vorba despre cobaltul divalent) vor ocupa banda e_g^*. Deşi se presupune că ionul de cobalt din pentlandită este divalent, presupunerea nu este tocmai corectă atunci când considerăm formula Co_8S_9. Dacă sulful se consideră a fi divalent (S^{2-}), formula va da valenţa aparentă a cobaltului ca fiind 1,78. Electronii excedentari din orbitalii *4s* și *4p* ai cobaltului pot ocupa banda de conducție (care în caz contrar este neocupată), conferind acestui compus *conductivitate metalică.*

Distanțele interatomice din structura pentlanditei indică faptul că fiecare ion de Co cu coordinare tetraedrică este înconjurat de alți trei ioni de cobalt, iar această coordinare conduce la formarea unei structuri cluster, cluster format din opt atomi de cobalt localizați în colțurile unui mic cub din interiorul celulei elementare (figura 5).

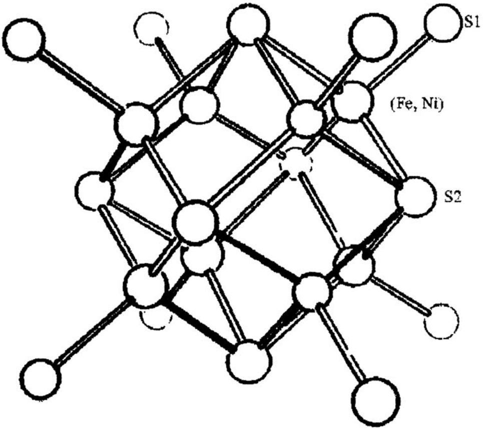


Fig. 5. Clusterul cubic al atomilor metalici tetraedrici, coordinați de un atom de sulf S1 și trei atomi de sulf S2.

Cei trei electroni necuplați din banda t_2^* ai fiecărui atom de cobalt, coordinat tetraedric, sunt implicați în legături cu ceilalți trei atomi de cobalt ai clusterului. Orbitalii de legătură (corespunzători legăturilor metal-metal) formează o bandă largă ($\sigma_{M(T)}$ în figura 6), care este complet ocupată cu electroni, iar orbitalii de antilegătură, $\sigma^*_{M(T)}$, rămân liberi. De aceea s-a considrat că numărul de electroni *3d* din clusterul metalic cubic este fixat la o valoare constantă de 56 de electroni. (Rajamani și Prewitt, 1973).

Pe lângă formarea clusterului deja amintit, structura descrisă permite realizarea unor interacțiuni metal-metal între ionii de Co ai tetraedrelor din clusteri și ionii de Co octaedrici și tetraedrici prin intermediul ionilor de sulf. Toate aceste interacții pot conduce la apariția unor îmbinări ale benzilor e_g^* și $\sigma^*_{M(T)}$, care formează o singură bandă îngustă și parțial ocupată, așa cum se vede în figura 6. De aceea Co_9S_8 se comportă ca un *conductor metalic* cu un *paramagnetism Pauli*.

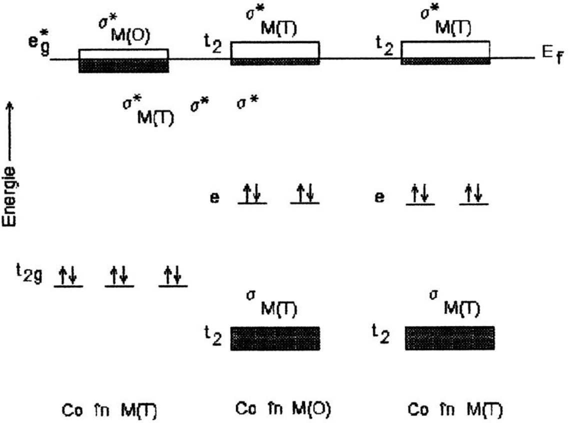

e_g^*
σ^* M(O)
t_2
σ^* M(T)
t_2
σ^* M(T)
E_f
σ^* M(T)
σ^*
σ^*
Energie
e ↑↓ ↑↓
e ↑↓ ↑↓
t_{2g} ↑↓ ↑↓ ↑↓
σ M(T)
t_2
σ M(T)
t_2
Co în M(T)
Co în M(O)
Co în M(T)

Fig. 6. Diagrama nivelelor energetice pentru orbitalii 3d din Co_9S_8.

Prezența clusterului cubic al ionilor metalici din pentlandită are un important efect în ceea ce privește chimia acestui mineral. Din cei trei posibili termeni finali ai unei serii de soluții solide Fe_9S_8, Co_9S_8 și Ni_9S_8, numai în cazul Co_9S_8 s-a observat formarea unor faze omogene stabile în sistemul Fe-Co-Ni-S.

Nakazawa ş.a. (1973) au sintetizat un film subţire de sulfură de fier cubică, care prin studii de difracţie de raze X a furnizat o difractogramă asemănătoare cu cea a pentlanditei. Deoarece Ni^{2+} are patru electroni în banda t_2^*, el nu poate forma uşor trei legături metal-metal, şi chiar dacă ar face-o, orbitalii de antilegătură $\sigma^*_{M(T)}$ vor avea un electron necuplat, care poate destabiliza faza. S-a observat, că substituţia individuală a Co prin Fe sau Ni, este iarăşi limitată. Lucrurile se schimbă atunci când Fe şi Ni substituie simultan cobaltul, iar miscibilitatea devine completă (figura 7). Pentlanditele naturale au de asemenea un domeniu restrâns de compoziţii (vezi figura 7).

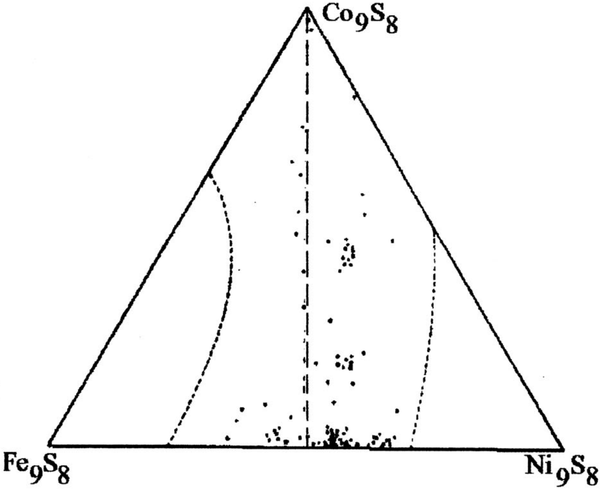


Fig. 7. Compoziţia pentlanditelor naturale. Liniile punctate reprezintă limitele estimate ale soluţiilor solide. Linia punctată perpendiculară pe latura Fe_9S_8-Ni_9S_8 reprezintă compoziţia pentru care raportul Fe:Ni = 1:1.

Comportamentul chimic particular al pentlanditelor este rezultatul existenţei clusterului cubic din structură, care fixează numărul de electroni *d* la o valoare constantă. În consecinţă trebuie să ne aşteptăm la o apropiere a compoziţiilor pentlanditelor de dreapta ce uneşte punctele Co_9S_8-$Ni_{4,5}Fe_{4,5}S_8$ din diagrama 7. Situaţia stă aşa deoarece $[Fe^{2+}(d^6) + Ni^{2+}(d^8)]/2$ este echivalent cu $Co^{2+}(d^7)$. Creşterea conţinutului de Ni din pentlandită peste raportul Ni:Fe=1 va conduce la creşterea numărului de electroni *d* din celula elementară. Plasarea unor ioni de Ni în poziţiile tetraedrice şi creearea unor vacanţe cationice în aceste poziţii, are ca efect direct menţinerea la valoare constantă a numărului de electroni *d*. În mod analog creşterea conţinutului de fier din pentlandită peste raportul Fe:Ni=1 (Fe are numai şase electroni d), va conduce la adăugarea unui exces de cationi în poziţiile tetraedrice, neocupate, pentru menţinerea la valoare constantă a numărului de electroni. Din aceste motive formula structurală a pentlanditelor poate fi scrisă în următoarea manieră $[Fe,Ni,Co](Fe,Ni,Co,\square)_8S_8$ unde □ reprezintă vacanţele tetraedrice din compoziţia pentlanditelor bogate în Ni, sau excesul de cationi din cazul pentlanditelor bogate în Fe. Astfel, caracterul nestoechiometric al pentlanditei se datorează surplusului dintr-un metal sau altul.

Putem spune că sulfurile adoptă în general o multitudine de structuri. Explicarea proprietăţilor ce decurg din aranjamentul cationilor metalici şi a anionilor S^{2-} se poate face pe baza a două teorii 1) teoria orbitalilor moleculari (TOM) şi 2) teoria benzilor (TB). Aplicarea unei singure teorii în cazul sulfurilor este ineficientă. Mai mult, aceste teorii oferă explicaţii satisfăcătoare pentru variatele proprietăţi fizice şi chimice ale sulfurilor.

3. STABILITATE ŞI DOMENII DE STABILITATE ÎN CADRUL SISTEMELOR M-S

Prezentarea echilibrelor dintre două sau mai multe specii chimice se poate face destul de sugestiv sub forma unor diagrame în termeni de T, P, X sau alţi parametri. Deşi în cazul sulfurilor se pot construi un număr fără sfârşit de astfel de diagrame prin alegerea oricăror parametri ca variabile de reprezentare, cele mai obişnuite diagrame sunt cele de tipul T-X (temperatură-compoziţie), P-T (presiune-temperatură), a_{S2}-1/T (activitatea sulfului diatomic gazos-inversul temperaturii), şi Eh-pH (potenţialul redox-aciditate).

În continuare discuţia se va rezuma la prezentarea câtorva diagrame (T-P, a_{S2}-a_{O2}, Eh-pH şi T-X) cu referire numai la cazul speciilor sistemului Fe-S.

3.1. DIAGRAME T-X. STOECHIOMETRIA COMPUŞILOR Fe-S

Aceste diagrame reflectă corelaţia care există între diversele faze posibile ale unui sistem de sulfuri şi temperatură. Literatura de specialitate abundă în astfel de diagrame, aproape toate sistemele M-S fiind studiate. În continuare se va discuta cazul fazelor sistemului Fe-S.

Pe lângă faptul că acest sistem conţine două dintre cele mai comune sulfuri minerale pirita şi pirotina, sistemul Fe-S reprezintă baza înţelegerii relaţiilor de fază şi a termochimiei multor altor sisteme printre care Fe-Zn-S, Cu-Fe-S, Fe-Ni-S şi Fe-As-S. Marea complexitate a sistemului, anumite aspecte care încă nu au fost rezolvate, îi conferă un rol foarte important în cadrul ansamblului de sisteme sulfură.

Diagrama de fază ce prezintă comportamentul acestui sistem la temperaturi de peste 400 °C este prezentată în figura 8.

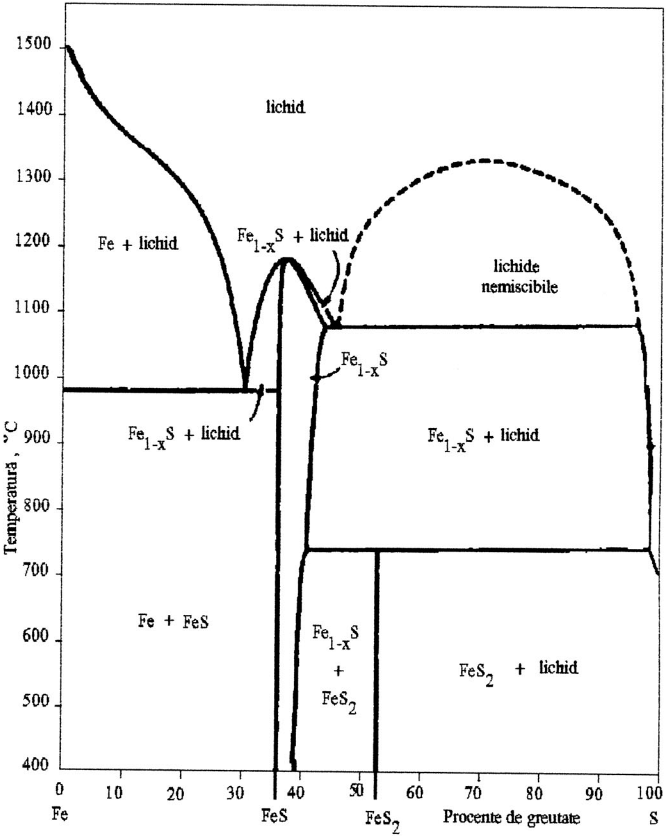


Fig.8. Relaţiile dintre fazele sistemului Fe-S la temperaturi mai mari de 400 °C.

Detalii pentru temperaturi mai ridicate (mai mari de 700 °C) sunt prezentate în figura 10, iar pentru cazul temperaturilor sub 400 °C în figura 9.

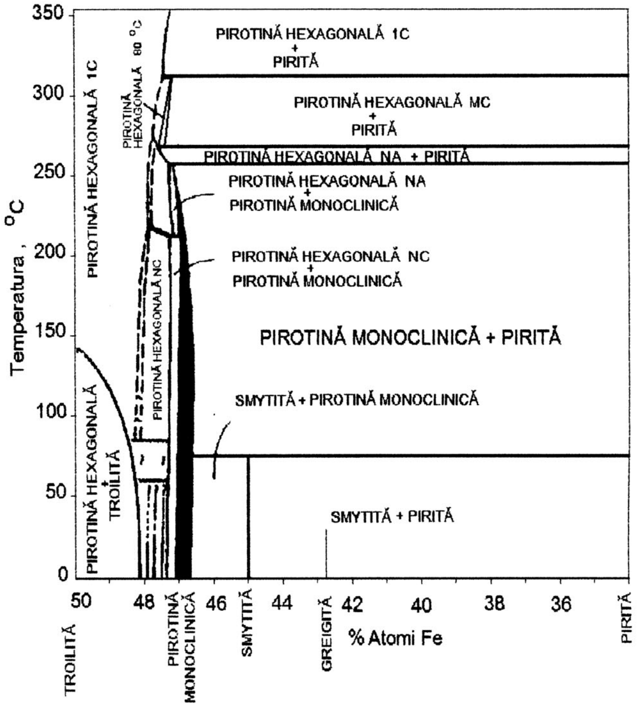


Fig. 9. Relaţiile dintre fazele sistemului Fe-S la temperaturi mai mici 350 °C.

Se observă că în figurile 8 şi 10 compoziţia este dată în procente de greutate pe când în figura 9 abscisa este în procente atomice. Merită să se concentreze întreaga atenţie între limitele de compoziţie date de cei doi termeni FeS şi FeS_2 pentru descrierea stoechiometriei şi stabilităţii fazelor în sistem condensat.

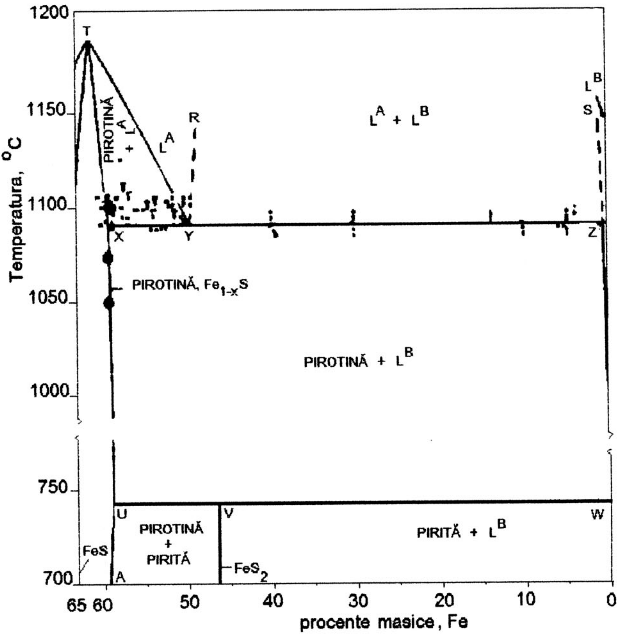


Fig. 10. Relațiile dintre fazele sistemului Fe-S la temperaturi mai mari de 700 °C, în regiunea compozițiilor bogate în sulf.

Proprietățile fazelor solide întâlnite în sistem sunt prezentate în tabelul următor:

Tab. 3. Faze minerale ale sistemului Fe-S.

Numele mineral.	Stoechio-metrie	Interval de stabilitate (°C)		Tip de structură (dimensiunile celulei elementare Å)	Observații
		Val max.	Val min.		
Troilită	FeS	140	-	hexagonală 2C a=3A=5,965 c=2C=11,750	-
Mackinawită	FeS_{1-x} 0,07>x>0,04	-	-	Tetragonală P4/nmm a=3,675,	Adesea conține Ni și Co

				c=5,030	
Pirotină hexagonală	$Fe_{1-x}S$ 44,9-50,0 % at. Fe	p.t.=1190	100	hexagonală 1C a=3,45, c=5,75	Structură de tip NiAs
Pirotină de tip MC	$Fe_{1-x}S$ 44,7-47,4 % at. Fe	308	262	hexagonală ? a=2A, c=MC	$3{,}0<M<4{,}0$
Pirotină de tip NA	$Fe_{1-x}S$ 47,2-47,8 % at. Fe	cca. 266	209	hexagonală ? a=NA, c=3C	$40<N<90$
Pirotină de tip NC	$Fe_{1-x}S$ 44,7-48,1 % at. Fe	cca. 213	cca. 100	hexagonală ? a=2A, c=NC	$3{,}0<N<6{,}0$
pirotină 5C	Fe_9S_{10}	cca. 100	-	hexagonală a=2A=6,88, c=5C=28,70	-
pirotină 11C	$Fe_{10}S_{11}$	cca. 100	-	ortorombică Cmca sau C2ca a=2A=6,892, b=11,952, c=11C=63,184	-
pirotină 6C	$Fe_{11}S_{12}$	cca. 100	-	ortorombică ? celulă hexagonală: a=2A=6,892, c=6C=34,476	-
pirotină metastabilă	$Fe_{1-x}S$ $0{,}06>x>0{,}03$	metastabilă		hexagonală ? a=2A, 3C<c<7C	-
pirotină monoclinică 4C	$Fe_{7+x}S_8$ 46,4-47,3 % at. Fe	254	-	Monoclinică C2/c sau Cc a=11,190, b=6,87 c=22,88, b=90°30' supracelulă hexagonală a=2A=6,88, c=4C=22,90	-
pirotină anormală	$Fe_{7+x}S_8$ 46,4 % at. Fe	?	-	triclinică ?	-
sulfură de fier gama	Fe_2S_3	?		structură de spinel Fd3m a=9,87	
symthită	Fe_9S_{11}	cca. 75	-	hexagonală pseudo-rombică sau monoclinică	compusul natural conține între

				? a=3,47, c=34,4	0,4 şi 7,5 % Ni
greigită	Fe_3S_4	metastabilă	-	structură de spinel Fd3m a=9,876	-
pirită	FeS_2	743	-	cubică Pa3	-
marcasită	FeS_2 câteodată cu un uşor deficit de sulf	metastabilă		ortorombică Pnnm a=4,445, b=5,425, c=3,388	-

Pe tot cuprinsul acestei prezentări dimensiunile suprareţelei a şi c, ale pirotinei, sunt prezentate în termeni de A şi C, acestea fiind dimensiunle unei celule cu structura NiAs (1C).

3.1.1. Troilita (FeS)

Strict vorbind, numele de troilită este folosit numai pentru FeS stoechiometrică, ce este stabilă sub 140 °C. Peste 140 °C, FeS capătă structura NiAs (1C), specifică şi pirotinei de înaltă temperatură al cărei domeniu de compoziţie se extinde pe un mare interval de valori.

Deşi reprezintă un constituent comun al meteoriţilor, troilita se găseşte numai ocazional pe Pământ, de obicei împreună cu pirotina de înaltă temperatură.

3.1.2. Mackinawita (FeS_{1-x})

Evans ş.a. (1964) au propus numele de *mackinawite* pentru mineralele, relativ rare, cu o compoziţie apropiată de FeS. Se găseşte fie împreună cu troilita fie cu pirotina de joasă temperatură, într-o mare varietate de medii geologice incluzând: noroaiele de sulfură de fier neagră, depozitele hidrotermale şi de contact metasomatic, păturile de sulfuri de fier cuprifere din rocile metamorfice, în anumite roci ultrabazice şi în câteva roci lunare. Mackinawita conţine invariabil mici cantităţi de Co şi Ni. Raportul metal: sulf din mackinawită este uşor mai mare decât unitatea (1,04 până la 1,07), iar formula se scrie de obicei $Fe_{1+x}S$. Taylor şi Finger (1971) au arătat că în structura mackinawitei există mai degrabă o deficienţă în sulf decât un exces de metal, aşa că formula corectă este FeS_{1-x}.

Foarte puţine lucruri sunt cunoscute despre stabilitatea termică a acestui compus, şi din acest motiv ea nu este prezentată ca o fază stabilă în figurile 8 şi 9. S-a găsit că mackinawita naturală dintr-o varietate mare de regiuni se transformă între 120 şi 135 °C în pirotină, ce are o compoziţi mai bogată în sulf. Acest proces nu este unul de echilibru.

3.1.3. Pirotina "hexagonală" ($Fe_{1-x}S$)

S-a scris, probabil, despre această pirotină mai mult decât despre oricare altă sulfură minerală, dar în ciuda eforturilor de cercetare foarte mari rămân numeroase enigme, în special în domeniul temperaturilor coborâte, unde cinetica lentă a reacţiilor tinde să ascundă relaţiile dintre faze. Anumite studii făcute la temperaturi coborâte folosind ca unealtă de lucru difracţia de raze X pe monocristal au redus în oarecare măsură cauza multor confuzii anterioare.

Între temperatura de topire de 1190 °C (punctul T din figura 10) şi 308 °C, întreaga lărgime a domeniului de existenţă al pirotinei este ocupată de o singură soluţie solidă, $Fe_{1-x}S$, în care fierul şi vacanţele sunt distribuite întâmplător în poziţiile cationice ale structurii de NiAs (1C). Această fază se extinde şi în domeniul temperaturilor coborâte, dar într-un interval de compoziţii mult mai restrâns (figura 9). Pirotina 1C nu poate fi răcită, căci cristalele aduse la temperaturi mai coborâte din domeniul lor de existenţă capătă una sau mai multe suprastructuri din cele prezentate în figura 9. Diagramele apărute la început conţin o limită între faze, care este independentă de compoziţiile, şi care traversează domeniul de existenţă al structurii 1C aproape de temperatura de 320 °C. Această *tranzţie beta*, aşa cum este ea cunoscută, se manifestă printr-o discontinuitate în ceea ce priveşte susceptibilitatea magnetică, asistând la o tranziţie de la un comportament *antiferomagnetic* la unul *paramagnetic de tip Neel*. Tranziţia devine un argument în sprijinul limitei dintre faze mai ales că este întărită de o altă observaţie practică, anume că pirotina racită sub punctul de *beta-tranziţie* posedă o suprareţea 2A, 2C, pe când cea încălzită peste punctul de tranziţie posedă o suprareţea de tipul 2A, 5C.

Suprastructurile observate sunt corelate cu anumite faze de joasă temperatură, şi se formează, fără îndoială, în timpul răcirii.

Indicaţia că domeniul de existenţă al soluţiei solide simple al pirotinei hexagonale este cel descris, a căpătat un aspect mult mai complicat atunci când s-a observat în difractogramele de raze X, că toate pirotinele naturale conţin indicii ale suprareţelei de la temperatura camerei. Ceva mai târziu s-a arătat, că deşi compoziţia amestecurilor de pirotină naturală traversează aproape întreg domeniul soluţiilor solide de pirotină hexagonală (figura 11), domeniile de compoziţie ale fazelor de pirotină sunt foarte înguste (figura 12), sugerând întreruperea soluţiei solide de înaltă temperatură la cel puţin două soluţii.

Ideea generală care reiese din studiile de difracţie de raze X pe monocristale, este aceea că avem o creştere a ordonării vacanţelor de-a lungul domeniului de existenţă al pirotinei, odată cu descreşterea temperaturii (figura 9) şi apariţia a numeroase suprastructuri. Pirotina monoclinică (4C) completează această schemă, dar despre ea se va discuta mai jos.

Tipurile 5C, 11C şi 6C, întâlnite la temperatura ambiantă, sunt faze stoechiometrice cu compoziţia $Fe_{n-1}S_n$ (n=10, 11 şi respectiv 12) şi sunt separate în două domenii. Între limita superioară de stabilitate ale celor trei tipuri de faze stoechiometrice (care nu este cunoscută cu exactitate, dar se află probabil sub 100 °C) şi 308 °C mai există alte trei faze, care de asemenea posedă celule cu structură NiAs, dar au supracelule cu simetrie incertă.

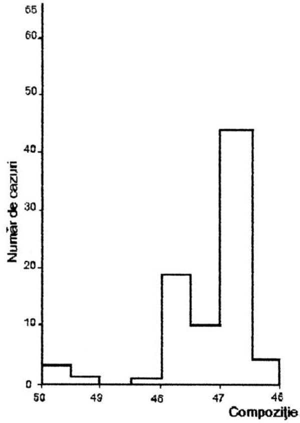


Fig. 11. Frecvenţa de distribuţie a diverselor pirotine (ce diferă prin compoziţia de ansamblu a unui volum).

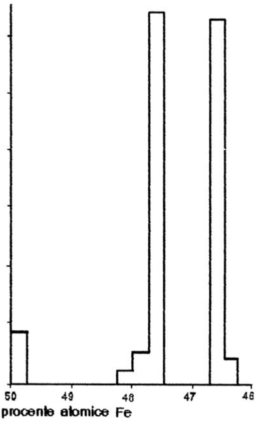


Fig. 12. Frecvenţa de distribuţie a diverselor faze de pirotină dintr-un volum.

Aceste faze se disting printr-o repetiţie neregulată a reflexiilor de raze X de-a lungul axelor hexagonale a* sau c* ale subcelulei şi au fost numite pirotine de tipul NA, NC şi MC de către Nakazawa şi Morimoto (1971). În cazul tipului NC, periodicitatea reflexiiilor supracelulei, paralele cu c*, poate varia continuu de la 1/6 la 1/3; prin repetarea celulei se dă naştere unor dimensiuni aparente ale celulei de a=2A şi c=NC. N variază de la 3,0 la 6,0 funcţie de temperatură şi compoziţie, şi ia în general o valoare care nu este întreagă. Suprastructurile 2A şi 5C sunt probabil echivalente cu cele de tip NC. Tipul NA se caracterizează prin existenţa unor perechi de reflexii de-a lungul axei c*. Spaţiul între perechi (Δh) se schimbă continuu, odată cu creşterea temperaturii de la 1/20 la 1/45 .

Orlova ş.a. (1988) au observat că pirotina hexagonală este mult mai reactivă decât pirotina monoclinică. Pirotina hexagonală, de fapt cea mai des întâlnită pirotină din natură, prezintă o structură ce apare ca o complexă aranjare a unor vacanţe după nişte suprastructuri hexagonale şi ortorombice, putând apărea sub forma unor compuşi cu stoechiometrii de genul: Fe_9S_{10}, $Fe_{10}S_{11}$ $Fe_{11}S_{12}$ . . . ., sau în general $Fe_{(1-x)}S$. Membrul final al acestei serii este troilita (FeS).

Un ultim tip de "pirotină metastabilă" apare la răcirea pirotinelor bogate în fier în domeniul de existenţă al ansamblului pirotină + troilită. Dacă exoluţia nu se produce, apare o fază cu o structură ciudată de tip MC, metastabilă.

3.1.4. Pirotina monoclinică (Fe_7S_8)

Pirotina *feromagnetică*, cu o *suprareţea monoclinică* şi o compoziţie de tipul Fe_7S_8, este cunoscută ca mineral de decenii şi a fost sintetizată de nenumărate ori în tuburi de silice vidate. În orice caz, studiile experimentale timpurii au dus la rezultate contradictorii, care s-au clarificat cu greu. Astfel, în cazul experimentelor de sinteză în tuburi de silice vidate a fost observată existenţa unui compus metastabil, fapt ce nu este surprinzător în cazul pirotinei suprasaturate în raport cu pirita prin circa 0,18 % at Fe, care nu conduce la formarea unor nuclei de pirită după încălzirea timp de mai mult de un an la 325 °C. Mult mai târziu s-a utilizat metoda recristalizării hidrotermale pentru depăşirea acestor impedimente cinetice şi stabilirea relaţiilor de fază, care sunt de natură internă şi nu pot fi clarificate din cauza metastabilităţii evidente (figura 9). Kissin (1972) a sintetizat un monocristal de pirotină în domeniul de temperatură 115-254 °C, şi a obţinut limitele de compoziţie exacte ale acestui mineral. Aşa cum se observă în figura 9, pirotina monoclinică are o stoechiometrie variabilă. Ea este numai nominal Fe_7S_8, şi se separă de tipurile NA şi NC datorită solubilităţii limitate. Peste limita superioară de stabilitate, dată de Kissin (1972) ca fiind de 254 °C pentru pirotină, se ajunge la ansamblul de pirotină NA + pirită. Această transformare a fost găsită ca fiind reversibilă, fapt ce este în bun acord cu determinările indirecte facute la 251±3 °C, totuşi limita este considerabil mai mică decât estimările anterior menţionate, ce se aveau valori cuprinse în domeniul 292-325 °C.

3.1.5. Pirotina"anormală" (Fe_7S_8)

Clark (1966) a descris un tip de pirotină care conţine 46,4 % Fe şi la care intensităţile reflexiilor de raze X pentru planele (40-8) sunt mai mari decât cele ale planelor (408), inversul situaţiilor obişnuite din cazul pirotinei normale monoclinice (figura 13).

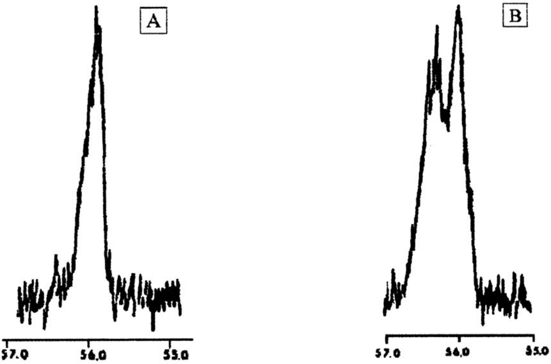


Fig. 13. Comparaţia picurilor corespunzătoare planelor 102 din pirotina "hexagonală" (A) cu dubletul 408 - 40-8 al pirotinei monoclinice.

Această pirotină "anormală", așa cum este ea numită, pare a fi întâlnită în zonele de joasă temperatură, în special mediile sedimentare. Spre deosebire de pirotina monoclinică, care este *feromagnetică,* ea este *antiferomagnetică*, precum pirotina hexagonală. Domeniul ei de existență este incert, deşi Taylor (1971) a arătat că o posibilitate de formare a ei este cea a oxidării pirotinei hexagonale.

3.1.6. Sulfura de fier gama, (Fe_2S_3)

Această fază nu se întâlneşte în natură, dar a fost precipitată din soluţii apoase la 60 °C de către Yamaguchi şi Wada (1973). Difractogramele electronice indică faptul că are o structură similară cu a greigitei (cea a unui spinel), principala diferență din imaginile lor de difracţie constă în intensităţile câtorva linii. La fel ca şi greigita, ea are proprietăţi magnetice, iar în literatură se sugerează că γ-Fe_2S_3 se află în astfel de relaţii cu greigita precum se află γ-Fe_2O_3 cu magnetita.

Nu se cunoaşte nimic despre stabilitatea termică a γ-Fe_2S_3. Pe baza studierii unor difractograme s-a ajuns la concluzia că greigita naturală este o soluţie solidă de Fe_2S_3 și Fe_3S_4.

3.1.7. Smytita (Fe_9S_{11})

Smythita este o excepţie în acest bine studiat sistem Fe-S, în ciuda abundenţei sale în depozitele de importanţă economică, în special depozitele de sulfură de nichel. Studiile efectuate în cursul timpului au ridicat o serie de întrebări în ceea ce priveşte condiţiile geochimice de formare a acestui compus. Foarte numeroase medii, cum ar fi depozitele hidrotermale de sulfuri de nichel, depozitele hidrotermale de mercur, sunt gazde ale smythitei.

Smytita a fost caracterizată la început ca având o structură romboedrică și compoziția Fe_3S_4, care a condus la ideea că ar fi o formă polimorfă a greigitei. Oricum, după o atentă reexaminare a unor eșantioane de smytită naturală s-a ajuns la concluzia că mineralul are o structură pseudoromboedrică și compoziția $(Fe,Ni)_9S_{11}$ $(\sim(Fe,Ni)_{3,25}S_4)$. Astfel, smytita nu este o formă polimorfă a greigitei, dar poate fi un alt termen de pirotină din clasa $Fe_{n-1}S_n$.

Nici despre stabilitatea acestui compus nu se cunosc prea multe lucruri. Ea este întâlnită sub forma unor exsoluții lamelare în pirotina monoclinică și în geodele prin care a circulat un lichid la temperaturi de 25-40 °C, sugerând faptul că ea este o fază stabilă numai la temperaturi coborâte. Kissin (1972) nu a întâlnit smytită în experimentele sale de recristalizare hidrotermală la temperaturi mai mari de 115 °C. În unele experimente s-a precipitat smytită din soluții apoase sulfuroase, dar în alte experimente acest lucru nu s-a putut realiza. Taylor (1970) a găsit că smytita începe să se descompună la 210 °C în experimente de neechilibru, dar concluzionează că ea trebuie să fie stabilă sub 75 °C datorită imposibilității de sinteză a ei la temperaturi ridicate. Faptul că toate smytitele naturale conțin 0,4 până la 7,5 % în greutate Ni sugerează că ea nu poate fi o fază a sistemului Fe-S pur.

Smythita a fost sintetizată în laborator (Rickard, 1968; Fleet, 1982), dar multe variabile critice ale formării sale cum ar fi istoria termică și chimia în soluție apoasă cer să fie clarificate. Marele conținut în nichel, care adesea a fost observat, nu este explicat.

Furukava și Barnes (1996) au studiat procesul de formare a smythitei, mineral asociat în mod normal fie cu siderita, în formațiunile sedimentare de fier ori filoanele hidrotermale de carbonați, sau cu pirotina în depozitele de sulfuri de nichel. Smythita s-a găsit a se forma prin două procese: înlocuirea sideritei în mediile apoase la joasă temperatură, aşa cum a propus Rickard (1968), sau printr-o exsoluţie la înaltă temperatură din pirotina bogată în sulf, aşa cum a propus (Fleet, 1982).

În soluţii cu pH > 6 la temperaturi sub 53 °C, Fe^{2+} de la suprafaţa sideritei reacţionează cu sulfurile apoase pentru a forma smythita. Pe de altă parte la pH coborât, soluţiile sulfuroase cu o mică cantitate de CO_2 dizolvat produc ioni Fe^{2+} liberi şi saturează volumul de soluţie cu $Fe(SH)_2$. $Fe(SH)_2$ amorf este transformat în mackinawită şi apoi în pirită, niciodată în smythită.

Când pirotina hexagonală 1C bogată în sulf (mai puţin de circa 46% at. Fe), se răceşte încet de la 500 °C sau mai mult, ea se transformă în ansamblul stabil la temperatură joasă (pirotină săracă în sulf şi pirită). În cazul în care răcirea este rapidă (câteva sute °C/s), în absenţa germenilor de cristalizare, pirita nu se exsolvă din pricina numărului foarte mic de germeni. Deoarece smythita este similară din punct de vedere structural cu pirotina, este posibil să se formeze germeni de cristalizare suficienţi la o răcire rapidă, fără exsoluţia piritei.

Exsoluţia smythitei s-a produs numai în medii lipsite de pirită, deoarece cristale noi de pirită pot creşte pe seama cristalelor preexistente.

Explicaţia existenţei nichelului în smythită, de care se vorbea mai sus, este aceea că pirotina ce conţine acest element (conţinut în limita 1,6 până la 2,9 % at.), exsolvă smythita în timpul unei răciri lente; se pare că nichelul retrogradează echilibrul de exsoluţie al piritei.

3.1.8. Gerigita (Fe_3S_4)

Tiospinelul numit greigită, reprezintă o altă fază problemă a acestui sistem. El se găseşte în medii de joasă temperatură, de exemplu în sedimentele vechilor lacuri, şi ca urmare este dificil de a determina stabilitatea lui termică. S-a găsit că greigita se descompune în pirotină şi sulf (nu pirotină şi pirită cum era de aşteptat) între 238 şi 282 °C, în experimente de scurtă durată.

Oricum, se atenţionează în literatură, datorită vitezelor de reacţie scăzute aceste limite de temperatură nu pot reprezenta adevăratul comportament al compusului. Uda (1967) sintetizează greigita la 180 şi 190 °C. După Berner (1971), greigita este metastabilă în raport cu FeS şi FeS_2 la 25 °C, punct de vedere acceptat şi de către Scott şi Kissin (1972), deoarece Kissin (1982) nu întâlneşte greigită în experimentele de recristalizare hidrotermală făcute la temperaturi cuprinse între 115 şi 350 °C.

3.1.9. Pirita şi marcasita (FeS_2)

Pirita este stabilă până la 743 °C moment în care ea suferă o descompunere, conducând la pirotină 1C+sulf.

Relaţiile dintre pirită şi compusul polimorf cu ea, marcasita, rămân încă nedesluşite, în ciuda numeroaselor investigaţii. Pe baza unor analize chimice foarte precise s-a concluzionat că mineralele prezintă o uşoară diferenţă în ceea ce priveşte compoziţia; marcasita are o uşoară deficienţă de sulf (adică se poate scrie pentru ea formula FeS_{2-x}) în raport cu pirita, care este aproape stoechiometrică. Există alte păreri care contrazic aceste rezultate. De exemplu, măsurătorile electrice ale lui Chernyshev (1968) au găsit o foarte mică diferenţă faţă de raportul stoechiometric în cazul piritei. În plus, Kullerud (1967) a găsit că marcasita poate fi transformată în pirită la mai puţin de 150 °C, în prezenţa unui exces de sulf, dar nu a observat acest fenomen la temperaturi mai coborâte de 400 °C, în absenţa sulfului. Aceste fapte sugerază că este necesar un exces de sulf faţă de raportul Fe:S corespunzător marcasitei pentru a se forma pirita. Kullerud (1967) a descris de asemenea experimente în care se sintetizează amestecul marcasita + pirita la temperaturi peste 432 °C (432 °C și 2 Kb) numai și numai în prezența apei. Din aceste fapte experimentale se poate concluziona că legăturile H-S pot să stabilizeze marcasita, deși o altă explicație ar fi că activitatea sulfului s-ar atenua în domenil unde marcasita este stabilă. Alți autori au investigat mult mai adânc problema, și au găsit că viteza de transformare a marcasitei la pirită, peste 157 °C, este direct proporțională cu temperatura și inversproporțională cu dimensiunea granulelor, marcasita fiind metastabilă în raport cu pirotina și pirita în acest interval de temperatură. Sub 157 °C datele nu sunt suficient de concludente, dar sugerează că marcasita este metastabilă. În sprijinul acestui fapt vine încercarea nereușită a lui Kissin (1982) de a sintetiza marcasită la temperaturi mai coborâte de 157 °C.

Arnold (1962) a luat în studiu, într-o serie de experimente, soluția de pirotină cu compoziția corespunzătoare celei de echilibru dintre pirotină și pirită la o temperatură de 325 până la 734 °C. Experimentele s-au realizat în capsule de silice închise, sub vid, în intervalul de temperatură amintit și la o presiune egală cu cea a vaporilor de sulf în echilibru cu fazele pirotină-pirită.

Altă serie de experimente făcute în tuburi de aur, închise, a demonstrat că prin limitarea presiunii la 2000 bari nu se observă nici un efect considrabil asupra echilibrului dintre cele două faze la temperaturi sub 670 °C.

Un caz special de pirită este pirita *framboidală*, care este caracterizată de studiile microscopice ca având o textura care-i dă aspectul unei "zmeure". Se pare că prezenţa unui astfel de texturi este legată de o biogeneză a piritei respective.

3.2. DIAGRAME DE PRESIUNE PARŢIALĂ LA TEMPERATURĂ RIDICATĂ

Făcând uz de datele termodinamice existente în literatură, s-au construit o serie de diagrame de stabilitate pentru diferite asociiaţii de minerale, în care domeniile de stabilitate pentru diverşii compuşi sunt delimitate ca funcţii de fugacitatea sulfului sau oxigenului şi temperatură. Se consideră că fugacitatea gazului este egală cu presiunea lui parţială în cazul presiunilor mici.

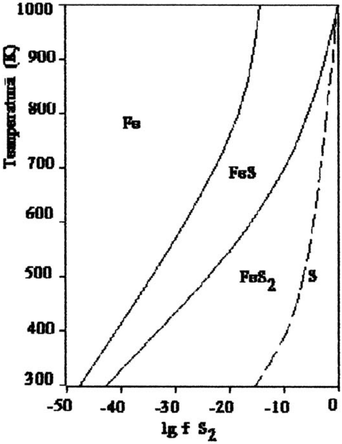


Fig. 14. Diagrama de stabilitate a sulfurilor de fier în raport cu temperatura şi lg f_{S_2}.

Construcţia acestor diagrame pleacă de la principiile termodinamici (Garrels şi Christ, 1965). Se scriu întotdeauna procesele chimice ce se pot realiza între componenţii sistemului pe care-l studiem (în cazul nostru ecuaţile 1-3)

$2Fe_{(s)} + S_{2(g)} = 2FeS_{(s)}$ (1)

$Fe_{(s)} + S_{2(g)} = FeS_{2(s)}$ (2)

$FeS_{(s)} + 1/2S_{2(g)} = FeS_{2(s)}$, (3)

şi din condiţiile de echilibru, se obţin diagramele respective.

În diagrama din figura 14 este prezentată fugacitatea sulfului faţă de temperatură, pentru cazul sulfurilor de fier. Diagrama este împărţită în trei domenii de stabilitate. Faza care apare în fiecare domeniu este notată prin formula ei chimică. Linia punctată desparte zona de existenţă a piritei de cea a ansamblului pirită - sulf.

3.3. DIAGRAME P_{O2}-P_{S2}. DIAGRAMA Fe-O_2-S_2

O modalitate comodă de a ilustra interdependenţele dintre fazele sulfură şi oxizii metalici o reprezintă diagramele P_{O2}-P_{S2}.

Strctura speciilor moleculare ale sulfului gazos este incertă la temperatura de 25 °C; este mult mai probabil să existe specii mai condensate decât S_2, dar tipul speciilor alese nu este prea important aici.

Primul pas în realizarea acestor diagrame îl reprezintă scrierea reacţiilor dintre minerale şi gaze (vezi Garrels şi Christ, 1965). Procedura este următoarea: întâi vom scrie ecuaţiile ce implică reacţii cu numai o variabilă (4-8):

$3Fe_{(s)} + 2O_{2(g)} = Fe_3O_{4(s)}$ (4)

$2Fe_3O_{4(s)} + 1/2O_{2(g)} = 3Fe_2O_{3(s)}$ (5)

$2Fe_{(s)} + S_{2(g)} = 2FeS_{(s)}$ (6)

$Fe_{(s)} + S_{2(g)} = FeS_{2(s)}$ (7)

$FeS_{(s)} + 1/2S_{2(g)} = FeS_{2(s)}$, (8)

apoi reacţiile ce implică ambele variabile (9, 10):

$Fe_3O_{4(s)} + 3/2S_{2(g)} = 3FeS_{(s)} + 2O_{2(g)}$ (9)

$Fe_3O_{4(s)} + 3S_{2(g)} = 3FeS_{2(s)} + 2O_{2(g)}$. (10)

În studiul sistemelor fier-sulf şi fier-oxigen, prima dată trebuie luate în seamă toate reacţiile posibile şi cunoscute ale compuşilor. Numai o singură reacţie poate fi ignorată, reacţia Fe_2O_3 cu S_2, când rezultă FeS. Dacă am include-o şi am reprezenta grafic, am observa că este un proces metastabil. Mai departe nu ne vom îndrepta interesul către relaţiile sulfuri-sulfaţi sau alte specii sulf-oxigen care pot să apară în urma interacţiilor dintre sulf, oxigen şi fier. Se orientează atenţia în special către sulfuri, încercând să desluşim cât mai bine relaţiile de stabilitate care se realizează în cadrul acestui sistem.

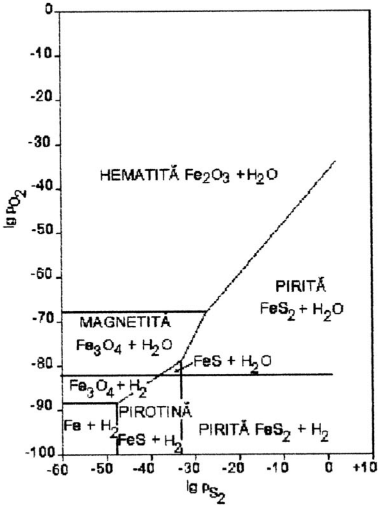


Fig. 15. Stabilitatea unor sulfuri şi a unor oxizi de fier funcţie de p_{O2} şi p_{S2} la 25 °C şi presiune totală de o atmosferă.

Toate calculele făcute (vezi Garrels și Christ, 1965) pentru $FeS_{(s)}$, consideră sulfura $FeS_{(1-x)}$. De aceea, valorile energiei libere folosite sunt luate pentru o compoziție particulară ($Fe_{0,95}S$ a cărei energie liberă este ΔF^0_f=-23,32kcal/mol), și nu sunt valabile pentru alte compoziții. Eroarea nu este mult prea mare pentru această mică deviație de la stoechiometrie, dar trebuie ca ea să fie luată în considerație atunci când facem o evaluare mai strictă a limitelor dintre domeniile de stabilitate.

Figura 15 prezintă rezultatele obținute din echilibrele scrise mai sus. Chiar dacă aceasta este o diagramă la 25°C, se pot obține ceva indicații legate de comportamentul sulfurilor și în alte condiții. Se observă că pot exista în asociație trei faze și anume pirita, pirotina și magnetita, pe când între pirotină și hematită incopatibilitatea este clară. Suprapunerea peste domeniul apei este un alt aspect ce se desprinde din acest grafic. Bineânțeles că aceste echilibre au fost considerate independente de apă, iar apa nu este neapărat un companion al sulfurilor în mediile unde se găsesc. Trebuie știut că pirotina nu este stabilă în apă la 25 °C, excepție cazul unui set foarte restrâns de condiții.

3.4. RELAȚII DE STABILITATE ÎNTRE DIVERSELE COMPONENTE ALE SISTEMULUI Fe-S ÎN SOLUȚII APOASE

În 1934 Pourbaix publică o carte despre termodinamica soluțiilor apoase diluate, în 1949 ea este tradusă în engleză. Această carte reprezintă un rezumat al unei perioade de dezvoltare a metodelor de reprezentare a stabilității solidelor și speciilor dizolvate ca funcție de pH și Eh. Multe aspecte cuprinse în această carte se bazau pe cercetările făcute de Pourboix.

3.4.1. Construcţia diagramelor Eh-pH

Mecanismul de construcţie a acestui tip de diagrame, numite şi diagrame Pourboix, este ilustrat în continuare.

Se ştie că pentru fiecare sistem oxidant-reducător poate fi scrisă semireacţia (11):

stare redusă = stare oxidată + ne$^-$ (11)

unde n reprezintă numărul de electroni implicaţi în semireacţie. Potenţialul corespunzător semireacţiei este dat de:

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[\text{stare redusă}]}{[\text{stare oxidată}]} \tag{1}$$

Aici Eh reprezintă potenţialul semicelulei raportat la potenţialul electrodului standard de hidrogen (ESH); E^0 este potenţialul standard al semicelulei, adică potenţialul semicelulei când activităţile tuturor speciilor ce intră în semireacţie sunt egale cu unitatea.

Pentru semireacţia:

aA + bB = cC + dD + ne$^-$ (12)

ecuaţia (1) devine, la 25°C:

$$E_h = E^0 + \frac{0{,}0592}{n} \lg \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \tag{2}$$

Această ecuaţie împreună cu relaţia fundamentală (3) dată de ecuaţia:

$$E^0 = \left(\Delta G_r^0\right)/(nF) \tag{3}$$

formează baza pentru calculele care urmează. Toate calculele făcute mai jos sunt pentru o temperatură de 25 °C şi presiunea totală de o atmosferă; activităţile solidelor pure şi lichidelor pure sunt considerate unitare, iar activitatea fazei gazoase este considerată a fi egală cu presiunea sa.

3.4.2. Stabilitatea componentelor sistemului Fe-S funcţie de ΣS

Mai mult de 40 de specii ionice ce conţin sulf au fost izolate şi studiate, ele având stabilitatea relativă funcţie de Eh şi pH. Din fericire s-a arătat de către Valensi (1950) că numai speciile obişnuite sunt stabile termodinamic, în cantităţi apreciabile, la temperatura ambiantă.

Diagramele lui Valensi (1950) prezintă ca specii importante numai ionii sulfat, bisulfat, sulf nativ, hidrosulfură, bisulfură şi sulfură. Diagrama completă este prezentată în figura 17.

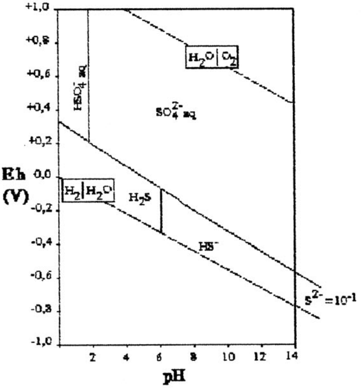


Fig. 16. Distribuţia de echilibru a speciilor cu sulf în apă la 25 °C şi presiune totală de o atmosferă.

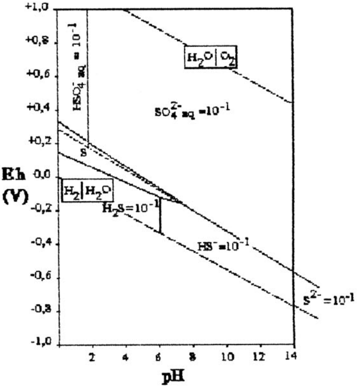


Fig. 17. Distribuţia de echilibru a speciilor cu sulf în apă la 25 °C şi presiune totală de o atmosferă la o activitate totală a sulfului dizolvat de 10^{-1}.

Următoarea discuţie o să fie făcută prin continua raportare la ea. Întâi, putem fi siguri că specia stabilă în condiţii acide şi oxidante este H_2S, care se va deprotona continuu odată cu creşterea pH-ului, în conformitate cu relaţiile 4-7:

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \qquad (4) \qquad \frac{K_{H_2S}}{[H^+]} = \frac{[HS^-]}{[H_2S]} \qquad (6)$$

$$K_{HS^-} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \qquad (5) \qquad \frac{K_{HS^-}}{[H^+]} = \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} \qquad (7)$$

Astfel, $[H_2S] = [HS^-]$ când $K_{H_2S} = [H^+]$ iar $[HS^-] = [S^{2-}]$ când $K_{HS^-} = [H^+]$. Constantele K_{H_2S} și K_{HS^-} sunt 10^{-7} și respectiv 10^{-14}, așa că aceste specii prezintă domenii de existență mărginite de liniile verticale de la pH-urile 7 și 14.

Analog, oxidarea H_2S la pH constant va conduce la producerea ionilor HSO_4^- sau SO_4^{2-}, iar ionii HS^- și S^{2-} ar trebui să se oxideze la SO_4^{2-}. Reacţiile și ecuaţiile corespunzătoare sunt:

$$H_2S_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} = HSO^-_{(aq)} + 9H^+_{(aq)} + 8e^- \qquad (13)$$

$$E_h = 0{,}290 - 0{,}066pH + 0{,}0074lg\frac{[HSO_4^-]}{[H_2S]} \qquad (8)$$

$$H_2S_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} = SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 10H^+_{(aq)} + 8e^- \qquad (14)$$

$$E_h = 0{,}303 - 0{,}074pH + 0{,}0074lg\frac{[SO_4^{2-}]}{[H_2S]} \qquad (9)$$

$$HS^-_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} = SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 9H^+_{(aq)} + 8e^- \qquad (15)$$

$$E_h = 0{,}252 - 0{,}066pH + 0{,}0074lg\frac{[SO_4^{2-}]}{[S^{2-}]} \qquad (10)$$

$$S^{2-}{}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} = SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 8e^- \qquad (16)$$

$$E_h = 0{,}148 - 0{,}059pH + 0{,}0074lg\frac{[SO_4^{2-}]}{[S^{2-}]} \qquad (11)$$

Când concentraţiile speciilor cu sulf sunt egale, adică $[S^{2-}] = [SO_4^{2-}]$, termenul ce conţine concentraţiile speciilor cu sulf din ecuaţiile de Eh devine 0, liniile pot fi trasate numai ca funcţie de Eh şi pH, şi sunt limitele între domeniile de existenţă a speciilor dominante.

În final, limitele dintre domeniile de existenţă a speciilor HSO_4^- şi SO_4^{2-} sunt obţinute din ecuaţia:

$$HSO_4^-{}_{(aq)} = H^+{}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \tag{17}$$

$$\frac{\left[SO_4^{2-}\right]}{\left[HSO_4^-\right]} = \frac{K_{HSO_4^-}}{\left[H^+\right]} = \frac{10^{1,9}}{\left[H^+\right]} \tag{12}$$

Relaţiile prezentate în figura 16 sunt independente de cantitatea totală de sulf; ele arată numai unde raportul dintre speciile cu sulf este egal cu 1.

Dacă se consideră dată valoarea totală a activităţii speciilor cu sulf ce se găsesc în soluţie ca fiind egală cu 0,1, atunci se poate considera că în orice domeniu dat activitatea speciilor cu sulf este foarte apropiată de 0,1, şi aceast fapt poate fi utilizat pentru calculul abundenţei speciilor cu sulf în acel domeniu. De exemplu, în domeniul de stabilitate al H_2S activitatea ionilor sulfură este dată de relaţia 14:

$$H_2S = S^{2-}{}_{(aq)} + 2H^+{}_{(aq)} \tag{18}$$

$$\frac{\left[S^{2-}\right]\left[H^+\right]^2}{\left[H_2S\right]} = K \tag{13}$$

$$\lg\left[S^{2-}\right] = -22 + 2pH \tag{14}$$

Odată cunoscută activitatea sulfului total (ΣS), devine interesant de urmărit dacă cantitatea respectivă poate ajunge în soluţie la echilibru cu sulful nativ, care este o posibilă fază solidă. Pentru a verifica acest lucru vom trece la scrierea tuturor reacţiilor diverselor specii ce se găsesc în echilibru cu sulful nativ (19-23):

$$H_2S_{(aq)} = S^0{}_{(s)} + 2H^+{}_{(aq)} + 2e^- \tag{19}$$

$$HS^{-}_{(aq)} = S^{0}_{(s)} + H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \quad (20)$$

$$S^{2-}_{(aq)} = S^{0}_{(s)} + 2e^{-} \quad (21)$$

$$S^{0}_{(s)} + 4H_2O_{(aq)} = HSO_4{}^{-}_{(aq)} + 7H^{+}_{(aq)} + 6e^{-} \quad (22)$$

$$S^{0}_{(s)} + 4H_2O_{(aq)} = SO_4{}^{2-}_{(aq)} + 8H^{+}_{(aq)} + 6e^{-} \quad (23)$$

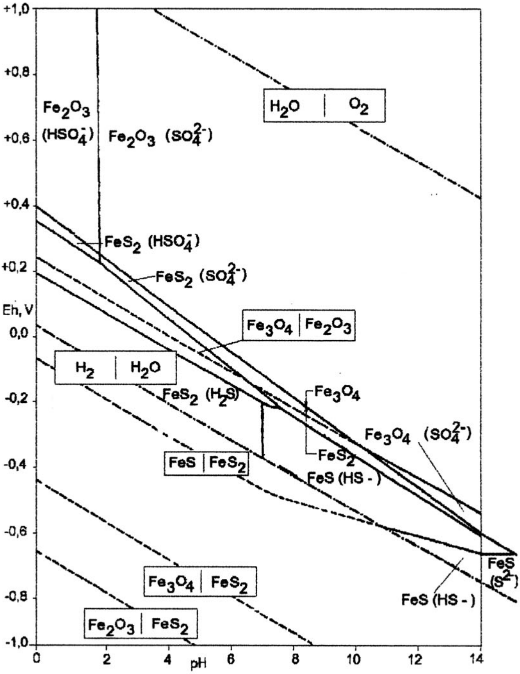


Fig. 18. Relaţiile de stabilitate dintre sulfurile de fier şi oxizii de fier în apă la 25 °C şi o atmosferă, la o concentraţie a sulfului total de 0,1 M. Liniile continue prezintă limitele dintre fazele stabile, liniile punctate prezintă limitele de stabilitate dintre fazele metastabile.

Pentru fiecare din aceste ecuaţii, întrucât activitatea sulfului este 0,1, exită o dreaptă ce reprezintă relaţia dintre Eh şi pH, în care activitatea speciilor cu sulf dizolvate are valoarea aleasă de 0,1. Aceste dreapte definesc domeniul de existenţă al sulfului nativ. Figura 17 prezintă speciile cu sulf stabile la valoarea specificată a activităţii totale a sulfului dizolvat egală cu 0,1. S-a ales această valoare pentru activitatea totală, deoarece ea este foarte apropiată de activitatea $H_2S_{(aq)}$ în soluţia saturată cu $H_2S_{(g)}$, la temperatura de 25 °C şi presiunea de 1 atm.

3.4.3. Relaţiile de stabilitate dintre pirotină şi pirită

Domeniile de stabilitate al pirotinei şi piritei în raport cu magnetita şi hematita în soluţiile cu un conţinut total de sulf dat, pot fi determinate.

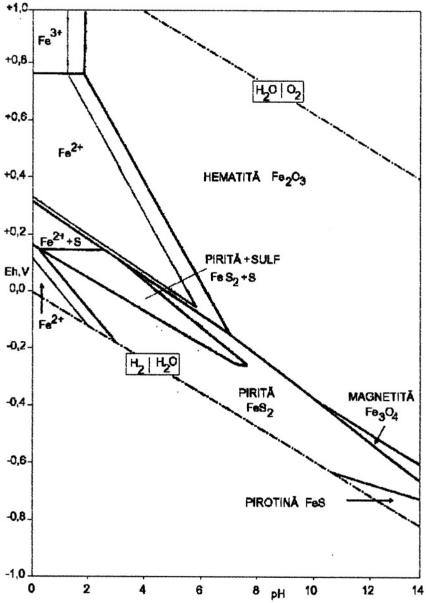


Fig. 19. Relaţiile de stabilitate dintre oxizii de fier şi sulfurile de fier în apă la 25 °C şi o atmosferă presiune totală, la o activitate totală a speciilor cu sulf de 0,1.

Concentraţia [Fe^{2+}] în echilibru cu fiecare sulfură poate fi determinată, iar domeniul de stabilitate al fiecărei sulfuri în raport cu oxizii poate fi găsit grafic prin suprapunerea peste valoarea [Fe^{2+}] ce se găseşte în echilibru cu oxizii. Alternativ, reacţiile între sulfuri şi oxizi pot fi scrise pentru fiecare domeniu al speciilor cu sulf. Această ultimă metodă a fost folosită aici.

Presupunând că activitatea sulfului total este de 0,1, se calculează limitele dintre domeniile de stabilitate ale solidelor. Construcţia grafică poate fi este cea din figura 20.

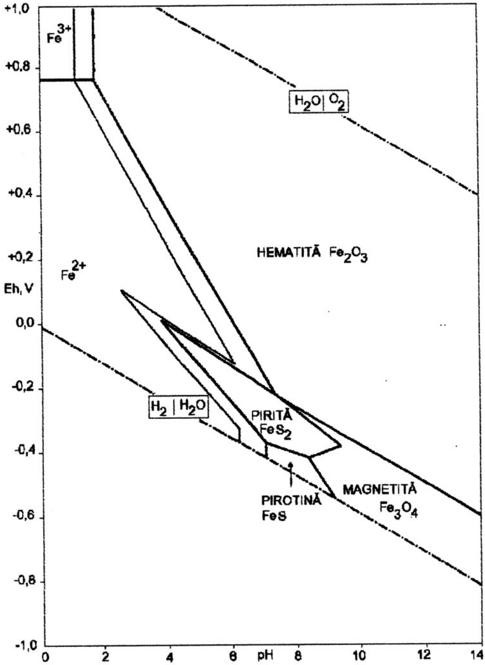


Fig. 20. Relaţiile de stabilitate dintre oxizii şi sulfurile de fier în apă la 25 °C şi o atmosferă, presiune totală, când $\Sigma S=10^{-6}$M.

În domeniul de stabilitate al H_2S se desfăşoară procesul (24):

$$FeS_{(s)} + H_2S_{(aq)} = FeS_{2(s)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \qquad (24)$$

$$E_h = -0{,}133 - 0{,}0592pH - 0{,}0295lg10^{-1} \qquad (15)$$

Aliura grafică a limitelor arată că pirotina se oxidează în prezenţa H_2S, înainte ca limitele de stabilitate ale apei să fie atinse. Astfel, pirotina nu este stabilă în prezenţa H_2S. Următoarea reacţie:

$$3FeS_{(s)} + 4H_2O_{(l)} = Fe_3O_{4(s)} + 3H_2S_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \qquad (25)$$

$$E_h = 0{,}754 - 0{,}059pH + 0{,}088lg10^{-1} \qquad (16)$$

indică limita dintre domenii. Această limită nu intersectează domeniul de stabilitate al H_2S, cu alte cuvinte pirotina este stabilă în raport cu magnetita pe întreg domeniul de stabilitate al H_2S. Privind altfel lucrurile, concentraţia $[H_2S]$ are să fie extrem de mică înainte ca domeniul de stabilitate al magnetitei să apară.

Acum să considerăm reacţia de piritizare a magnetitei:

$$Fe_3O_{4(s)} + 6H_2S_{(aq)} = 3FeS_{2(s)} + 4H_2O_{(l)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \qquad (26)$$

$$E_h = -0{,}577 - 0{,}0592pH - 0{,}088lg10^{-1} \qquad (17)$$

La fel ca şi graniţa domeniilor pirotină-pirită, curba corespunzătoare acestei ecuaţii este departe de limitele de stabilitate ale apei, arătând că magnetita nu poate exista în domeniul de stabilitate al H_2S. În final se poate scrie ecuaţia:

$$Fe_2O_{3(s)} + H_2S_{(aq)} = FeS_{2(s)} + 3H_2O_{(l)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \qquad (27)$$

$$E_h = -0{,}831 - 0{,}0592pH - 0{,}118lg10^{-1} \qquad (18)$$

Reprezentarea grafică a acestei ecuaţii arată că şi hematita, este metastabilă în domenil de stabilitate al H_2S.

Este interesant de observa că reacţiile H_2S cu hematita şi magnetita care conduc la pirotină, sunt reacţii de oxidare; precesul de reducere a fierului este contrabalansat de procesul de oxidare a ionului sulfură din H_2S cu formarea ionului disulfură din pirită.

Pe scurt, în domeniul unde $[H_2S]=0,1$, pirita este specia stabilă. Întrucât reacţiile din domeniul de stabilitate a ionului HS^- sunt similare, excepţie o uşoară schimbare în tangentă, este suficient de analizat numai reacţia pirotină-pirită, cel puţin din considerentul că această schimbare de tangentă poate conduce la o eventuală intersecţie cu limita inferioară a domeniului de stabilitate a apei. Pornim de la reacţia (28):

$$FeS_{(s)} + HS^-_{(aq)} = FeS_{2(s)} + H^+_{(aq)} + 2e^- \quad (28)$$

$$E_h = -0{,}340 - 0{,}0295pH - 0{,}0295\lg 10^{-1} \quad (19)$$

Reacţia, aşa cum indică reprezentarea sa grafică din figura 18 arată faptul că scăderea în pantă este suficient de puternică astfel încât ea să "tragă" limita dintre domeniul de stabilitate pirotină-pirită la un pH de circa 10,6.

În acest moment putem vedea că domeniul de stabilitate al magnetitei poate fi înlocuit cu cel al piritei, iar ceea ce ne rămâne de făcut este să încercăm să găsim limita dintre domeniile pirită-hematită ce se găseşte în domeniul de stabilitate al ionilor SO_4^{2-}. Dacă se găseşte a fi peste limita magnetită-hematită, atunci presupunerea de mai sus devine justificată. Deci vom scrie:

$$2FeS_{2(s)} + 19H_2O_{(l)} = Fe_2O_{3(s)} + 4SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 38H^+_{(aq)} + 30e^- \quad (29)$$

$$E_h = 0{,}380 - 0{,}075pH + 0{,}0079\lg 10^{-1} \quad (20)$$

Când ecuaţia este reprezentată grafic, se observă că se situează deasupra limitei dintre domeniile hematită-magnetită, peste valori ale pH-ului de 10, arătând că pirita este stabilă în raport cu magnetita în acest domeniul dacă $[SO_4^{2-}]=10^{-1}$, dar că sub pH=10, reacţia de transformare a piritei în magnetită trebuie să fie luată în calcul:

$$3FeS_{2(s)} + 28H_2O_{(l)} = Fe_3O_{4(s)} + 6SO_4{}^{2-}{}_{(aq)} + 56H^+{}_{(aq)} + 44e^- \qquad (30)$$

$$E_h = 0{,}384 - 0{,}075pH + 0{,}0080lg10^{-1} \qquad (21)$$

Când reprezentăm grafic ecuaţia (21) facem legătura cu ecuaţia (20). Pasul final constă în obţinerea limitelor dintre domeniile de stabilitate FeS_2-Fe_2O_3 în domeniul ionului HSO_4^-. Ecuaţia de plecare este:

$$2FeS_{2(s)} + 19H_2O_{(l)} = 4HSO_4{}^-{}_{(aq)} + Fe_2O_{3(s)} + 34H^+{}_{(aq)} + 30e^- \qquad (31)$$

$$E_h = 0{,}366 - 0{,}067pH + 0{,}0079lg10^{-1} \qquad (22)$$

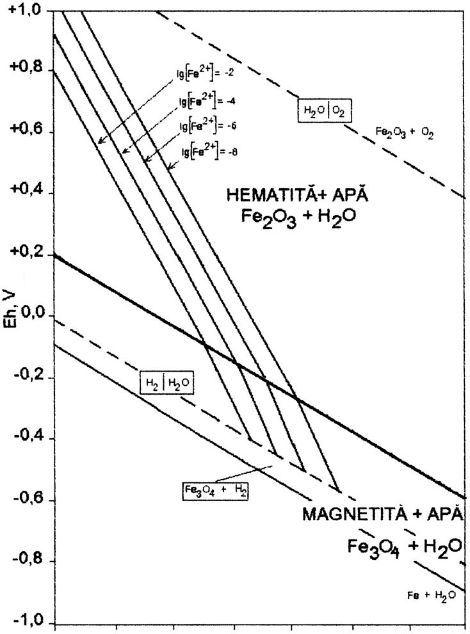


Fig. 21. Activitatea ionilor Fe^{2+} în echilibru cu hematita şi magnetita la 25 °C şi o atmosferă presiune totală, în limitele domeniului de stabilitate al apei.

Acum că domeniile de stabilitate ale solidelor au fost deja găsite, activitatea ionilor în echilibru cu acestea poate fi calculată, şi în final, se va obţine diagrama sulfuri-oxizi. Când magnetita şi hematita sunt stabile, conturul activităţii $[Fe^{2+}]$ poate fi transferată direct din figura 21. În domeniul H_2S:

$$2H_2S_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} = FeS_{2(s)} + 4H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \tag{32}$$

$$E_h = 0{,}057 - 0{,}118pH - 0{,}05910^{-1} - 0{,}0295lg\left[Fe^{2+}\right] \tag{23}$$

În domeniul HSO_4^-:

$$FeS_{2(s)} + 8H_2O_{(l)} = 2HSO_{4\ (aq)}^{-} + Fe^{2+}_{(aq)} + 14H^{+}_{(aq)} + 14e^{-} \tag{33}$$

$$E_h = 0{,}339 - 0{,}059pH + 0{,}0084lg10^{-1} + 0{,}0042lg\left[Fe^{2+}\right] \tag{24}$$

În domeniul de stabilitate al ionului SO_4^{2-}:

$$FeS_{2(s)} + 8H_2O_{(l)} = 2SO_{4\ (aq)}^{2-} + Fe^{2+}_{(aq)} + 16H^{+}_{(aq)} + 14e^{-} \tag{34}$$

$$E_h = 0{,}354 - 0{,}067pH + 0{,}0084lg10^{-1} + 0{,}0042lg\left[Fe^{2+}\right] \tag{25}$$

Pentru domeniul HS^-:

$$2HS^{-}_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} = FeS_{2(s)} + 2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \tag{35}$$

$$E_h = -0{,}470 - 0{,}059pH + 0{,}059lg10^{-1} + 0{,}029lg\left[Fe^{2+}\right] \tag{26}$$

În domeniul sulfului nativ va trona următoarea ecuaţie:

$$FeS_{2(s)} = Fe^{2=}_{(aq)} + 2S^{0}_{(s)} + 2e^{-} \tag{36}$$

$$E_h = 0{,}340 + 0{,}0295lg\left[Fe^{2+}\right] \tag{27}$$

Deoarece singurele variabile din ecuaţiile de mai sus sunt Eh, pH şi $lg[Fe^{2+}]$, este posibil să substituim valorile arbitrare ale lui $[Fe^{2+}]$ şi să obţinem astfel diagrama de "solubilitate". Conturul micului domeniu de stabilitate al pirotinei poate fi obţinut din reacţia:

$$FeS_{(s)} + H^{+}_{(aq)} = Fe^{2+}_{(aq)} + HS^{-}_{(aq)} \tag{37}$$

$$E_h = -4{,}4 - pH - lg10^{-1} \tag{28}$$

Diagrama prezintă nişte relaţii interesante şi probabil neaşteptate. Întâi ea arată, că dacă activitatea fierului dizolvat de 10^{-6}, se foloseşte drept criteriu de stabilitate, pirita nu poate fi oxidată la sulf decât la valori ale pH-ului mai mari de 3. Peste acest pH, sulful nu este o fază stabilă la potenţialul necesar pentru a induce oxidarea piritei. Marcasita, care este un compus mult mai puţin stabil decât pirita, potenţial, poate fi oxidată la sulf la pH-uri mai mari. Această relaţie de pH explică, probabil, de ce marcasita conduce la sulf prin oxidare cu săruri ferice pe când pirita nu, excepţie cazul unui mediu mai concentrat în astfel de săruri. De asemenea, "umflătura" prezentă în partea acidă a conturului domeniului de stabilitate al piritei şi situată la valori intermediare de Eh explică de ce acizii anorganici neoxidanţi nu au nici un efect asupra piritei, pe când acizii oxidanţi da. De asemenea există un domeniu de "solubilitate" în condiţii acide-reducătoare, care arată că pirita poate fi descompusă de agenţii reducători în condiţii acide. Această condiţie este verificabilă experimental.

Nu în ultimul rând relaţiile dintre pirită, pirotină şi magnetită prezintă şi interes geologic. Asociaţia acestor trei minerale este caracteristică depozitelor de înaltă temperatură. La temperatura camerei, aşa cum se arată aici, asociaţia celor trei minerale poate fi întâlnită numai la valori ale pH-ului mai mari de 14, când activitatea totală a speciilor cu sulf este 0,1. Această relaţie implică glisarea condiţiilor de stabilitate a acestui ansamblu spre valori de pH mai mici, odată cu creşterea temperaturii.

Figura 20 arată schimbările rezultate din scăderea activităţii sulfului total la 10^{-6}. Aşa cum este de aşteptat, domeniile de stabilitate ale sulfurilor se restrâng puternic. Pirita apare ca fază stabilă în condiţii puternic reducătoare la un pH de circa 8, iar aria de "solubilitate" scade puternic în partea acidă a domeniului. Din figurile 19 şi 20, se poate observa că prima apariţie a sulfurilor stabile se produce acolo unde cantităţile de fier divalent apar în sistem (probabil generate de organisme), şi unde mediul are valori neutre de pH.

Procese de degradare a pirotinei şi piritei sunt studiate ele având implicaţii geologice, ecologice şi economice. În procesele de flotaţie este necesar să ştim condiţiile în care are loc solubilizarea unora sau altora dintre componentele sistemului. Am realizat studii ale proceselor de degradare a pirotinei în condiţii acide sub influenţa ionilor Sn^{2+}, respectiv a ionilor Fe^{3+} rezultaţi prin preexpunerea la aer a pirotinei.

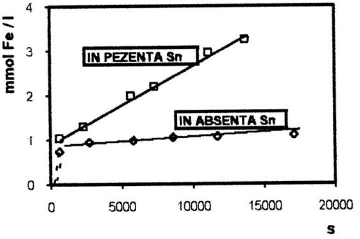


Fig. 22. Comparaţie grafică a variaţiei concentraţiei de fier în timpul proceselor de degradare a pirotinei la temperatura de 65°C.

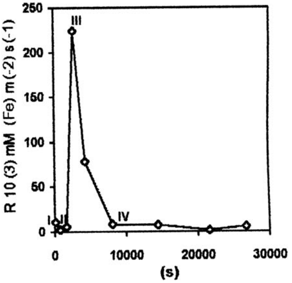


Fig.23. Vitezele de solubilizare a fierului într-o soluţie de acid clorhidric 3 M la 65 °C.

Rezultatele acestor studii arată că aşa cum era de aşteptat, pirotina se descompune în urma acţiunii ionilor H^+, dar se pare că viteza ei de solubilizare este favorizată de existenţa unor condiţii reducătoare. În degradarea pirotinei preexpuse la aer se observă existenţa a 4 stadii (figura 23): I) dizolvarea rapidă a $Fe(OH)_3$ și eliberarea Fe(III); II) dizolvarea lentă a pirotinei (etapă de inhibiție), datorată formării unui strat de pirotină bogat în sulf; III) dizolvarea rapidă, datorată acțiunii ionilor H^+; IV) etapa lentă, datorată reoxidării particulelor de pirotină. În condiții reducătoare degradarea urmează două etape (figura 22): I) dizolvarea rapidă a $Fe(OH)_3$ și II) dizolvarea mai mult sau mai puțin rapidă, datorată acțiunii ionilor H^+. În studiile efectuate asupra degradării pirotinei în condiții reducătoare nu apare o etapă de inhibare datorată formării unui strat bogat în sulf la suprafața particulelor.

4. METODE EXPERIMENTALE DE SINTEZĂ A SULFURILOR

Există două mari obiective în ceea ce priveşte sinteza sulfurilor minerale. În primul rând, se urmăreşte obţinerea de monocristale de dimensiune corespunzătoare, perfecte şi omogene din punct de vedere chimic. Aeste cerinţe sunt necesare, deoarece monocristalele sunt utilizate la studiul proprietăţilor electrice şi optice şi folosesc la determinarea cu precizie a structurii interne prin metoda difracţiei de raze X. Cel de-al doilea ţel constă în determinarea relaţiilor de fază şi stabilirea variabilelor termodinamice în vederea descifrării proceselor naturale. Desigur, ideal este să fie îndeplinite ambele obiective în acelaşi timp.

La începutul acestui capitol vom examina principiile generale şi tehnicile de obţinere experimentală a sulfurilor metalice. Tehnicile descrise sunt folosite curent în practica de laborator şi au fost utilizate pentru obţinerea celor mai multe echilibre de fază şi date termodinamice. Se va discuta pe scurt despre tehnologiile de crştere a monocristalelor de dimensiuni mari. De exemplu, monocristale mari au fost crescute din topituri, prin transport chimic în fază de vapori şi sublimare. Aceste metode operează la temperaturi mult prea mari pentru a fi de interes practic în ceea ce priveşte studiul echilibrelor de fază. Pe de altă parte, gradienţii termici folosiţi în procesele transportului chimic în fază de vapori şi la sublimare conduc adesea la îndepărtarea prea mare de la echilibrul chimic, atunci când se pune problema obţinerii unor monocristale omogene din soluţii solide complexe.

4.1. CÂTEVA PRINCIPII EXPERIMENTALE

Principiile generale de studiu al echilibrelor de fază sunt aproximativ aceleaşi ca şi în alte domenii ştiinţifice. Într-adevăr, câteva metode experimentale au fost împrumutate din sinteza oxizilor şi silicaţilor, deşi problemele speciale întâlnite în cazul sulfurilor au condus la procedee caracteristice. O primă necesitate cerută experimentatorului este aceea a cunoaşte relaţiile de stabilitate dintre fazele în contact.

4.2. PROCEDEE GENERALE DE OBŢINERE

Obţinerea sulfurilor se face prin următoarele două procedee:

1) obţinerea sulfurilor pe cale uscată;

2) obţinerea sulfurilor pe cale umedă.

Al doilea procedeu de obţinere a sulfurilor este aplicabil pentru obţinerea sulfurilor cu o solubilitate redusă şi care sunt stabile în mediu apos. Prin această metodă rezultă de obicei produse microcristaline sau amorfe. Principalele avantaje constau în folosirea unui echipament foarte simplu şi lucrul la temperaturi coborâte.

4.2.1. Sinteza piritei pe cale umedă

Pirita a fost sintetizată la temperatura camerei şi la presiune atmosferică de foarte mulţi cercetători. Un rezumat al acestor studii este prezentat în tabelul 4. Studiind atent acest tabel se pot observa cu uşurinţă două căi de formare a piritei la temperatură ambiantă şi presiune atmosferică; 1) reacţia între FeS şi sulful elementar, S^0, unde FeS se prepară prin reacţia Fe^{2+} + sulfură alcalină şi (2) reacţia dintre Fe^{2+} sau Fe^{3+} şi polisulfurile alcaline $M^I_2S_n$. Multe din lucrările anterioare care au vizat acest subiect s-au axat pe mecanismul de formare al piritei. Aici ne vom focaliza atenţia către procesul de obţinere a piritei din clorură ferică ($FeCl_3$) şi hidrosulfură de sodiu ($NaHS \cdot nH_2O$) în condiţiile în care, teoretic, nu se poate obţine sulf.

Tab. 4. Rezumat al experimentelor de sinteză a piritei în soluţie apoasă la temperatură coborâtă şi presiune atmosferică.

Materialele de plecare	Temperatura (°C)	pH	Timp de îmbătrânire	Produşi
$FeS + S^0$	40	8,0	-	pirită
[a]$FeS + H_2S$	35	-	3 zile	greigită, pirită, mackinawită
$FeS + Na_2S_n$	25	7,0	-	pirită, marcasită, sulf
$FeSO_4 + H_2S$	40-42	3	25 zile	pirită, marcasită
[d]$FeSO_4 + Na_2S_n$	25	4,4-9,5	-	pirită, marcasită
[b]$Fe^{2+} + Na_2S_5$	25	5,8	4 h	pirită
[c]$Fe^{3+} + Na_2S_5$	25	5,5	22 h	pirită
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + Na_2S_4$	65	7,3-7,6	18 zile	pirită
$FeCl_3 + NaHS$	25	3,6	2 zile	pirită
$FeCl_3+Na_2S_4$	25	5,6	3 zile	sulf
$FeCl_3+NaHS$	25	3,6	30 minute	precipitat amorf
$FeCl_3 +Na_2S$	25	6,5	9 zile	pirită

[a] FeS preoxidat în aer

[b] Fe^{2+} din sursele: $FeCl_2$, $FeSO_4$ şi $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$

[c] Fe^{3+} din sursele $FeCl_3$ şi $Fe(NO_3)_3$

[d] Oxidarea cu aer nu a fost complet prevenită.

Ca sursă de fier s-a utilizat clorura ferică ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$). Hidrosulfura de sodiu ($NaHS \cdot nH_2O$) s-a folosit drept sursă de sulf. Soluţiile de fier şi respectiv sulf s-au preparat prin dizolvarea substanţelor amintite în apă deionizată şi lipsită de oxigen. Apa lipsită de oxigen s-a preparat prin barbotarea unui curent de N_2 prin apa deionizată timp de 2 ore. pH-ul soluţiei s-a ajustat prin adăugarea în picături a unei soluţii concentrate de NaOH. Eh-ul soluţiei s-a realizat prin adăugarea unui exces de soluţie de hidrosulfură.

Sinteza propriu-zisă s-a realixat prin amestecarea celor două soluţii preparate în modul amintit mai sus într-un balon cu fund rotund (vezi figura 24) care a fost în prealabil inertizat în curent de azot. După amestecarea celor două soluţii (soluţiile se introduc separat prin cele două tuburi prevăzute cu robineţii 1) şi 2) s-au închis toate cele patru robinete, s-au desprins vasele respective şi s-a agitat puternic timp de câteva secunde. Solidul apărut în urma amestecării celor două soluţii a fost lăsat timp de 25 de zile liniştit. După această perioadă, lichidul s-a filtrat prin filtrul 5. pH-ul şi Eh-ul s-au măsurat pe un experiment separat. Temperatura s-a menţinut la 25°±1C.

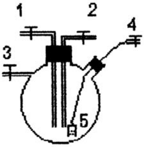


Fig. 24. Vasul de reacţie folosit la sinteza piritei; 1, 2, 3, 4 robineţi, 5 filtru.

Faza solidă care a rezultat în urma procesului descris mai sus a fost identificată cu ajutorul difracţiei de raze X. Analiza chimică s-a făcut prin dozarea fierului prin absorbţie atomică iar a sulfului sub formă de $BaSO_4$.

Produsul rezultat în urma acestui experiment este pirita. Difractograma care stabileşte acest lucru este prezentată în figura 25. Picurile corespunzătoare piritei au fost notate cu *. pH-ul mediului de reacţie a avut valoarea 7,5 iar potenţialul a fost egal cu -0,28 V.

Urmărind diagram de echilibru a speciei S_5^{2-}, realizată după modelul diagramei pentru ionul S_4^{2-} (Chiriţă, 1999) observăm că ne plasăm în afara domeniului de stabilitate a sulfului. Faptul că nu apare sulf în urma contactului dintre cele două soluţii este explicabil. Dacă ar fi să luămâ în considerare numai cele două căi de sinteză amintite în introducere, inexplicabilă este apariţia piritei. Deoarece, în mediu nu avem nici sulf elementar (este instabil) și nici ioni polisulfură (am plecat de la hidrosulfură de sodiu hidratată) atunci singura explicație ar fi aceea a apariției, în limitele concentrației corespunzătoare punctului marcat în diagramă (cel al condițiilor experimentale), a ionului S_5^{2--}.

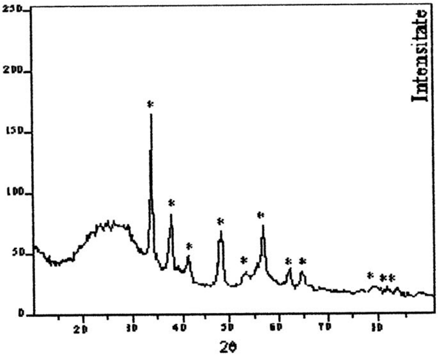


Fig. 25. Difractograma de raze X a piritei rezultate în condițiile unui pH de 7,5 și a unui Eh de -0,28V

Bineânțeles, am exclus total posibilitatea apariției sulfului elementar ca intermediar în acest proces. Acest lucru nu este în principiu posibil, dacă privim lucrurile strict din punct de vedere termodinamic.

Plecând de la aceste premize putem să spunem că pirita poate fi obținută, la pH=7,5 și Eh=-0,28V, folosind și o altă sursă de sulf decât cele amintite. Ionul S_5^{2-} poate să apară direct în mediul de reacție și să formeze pirita.

Compusul FeS_2 s-a mai obținut plecând de la aceiași precursori, singura diferență care apare este valoarea pH-ului. Dacă în diagrama din figura 26 am ridica o perpendiculară care să taie abscisa în punctul 3,6, am observa că ea se situează departe de zona "bogată" în ioni S_5^{2-}. O eventuală implicare, în cazul de faţă, a acestor ioni, în procesul de formare a piritei, este mai puţin plauzibilă.

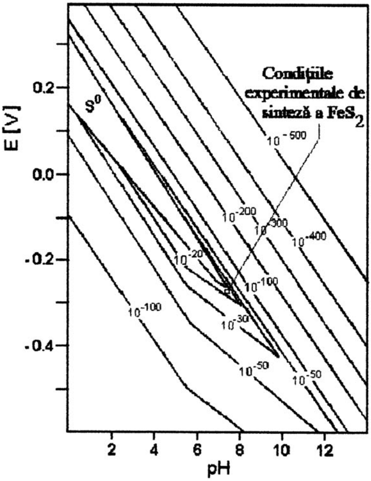


Fig. 26. Diagrama de distribuţie a speciei S_5^{2-} la 25°C şi o atmosferă

Atunci când sulful elementar nu poate interveni în formarea piritei, mecanismul (1), atunci pot interveni ionii S_5^{2-} formaţi *in situ*. Formarea ei este explicabilă numai prin apariţiei acestor ioni.

Pirita se poate produce şi în condiţiile în care concentraţia ionilor S_5^{2--} este de ordinul 10^{-10}-10^{-20}.

4.2.2. Metoda tubului de silice vidat

Reacţia pe cale uscată, în tub de silice vidat, este cea mai folosită metodă de sinteză a sulfurilor. Kullerud (1971) a descris în detaliu echipamentele şi procedura acetei metode, aşa că aici se vor schiţa numai aspectele principale.

Silicea topită este un excelent container pentru sulfuri. Ea nu se devitrifică până la cca. 1100 °C şi nici nu reacţionează cu sulfura până la această temperatură. Conductivitatea ei termică mică îi permite să fie închisă cu ajutorul unei flăcări gaz-oxigen fără distrugerea încărcăturii. Coficientul de expansiune termică coborât creează posibilitatea realizării unei răciri rapide. Silicea, dacă este destul de subţire, este câteodată transparentă la radiaţiile X, aşa că este posibil de urmărit reacţia la temperatură ridicată cu ajutorul unei camere de raze X prin închiderea sulfurii într-un tub capilar (Moh şi Taylor, 1971).

Pregătirea unui astfel de experimente în tuburi de silice vidate este ilustrată în figura 27.

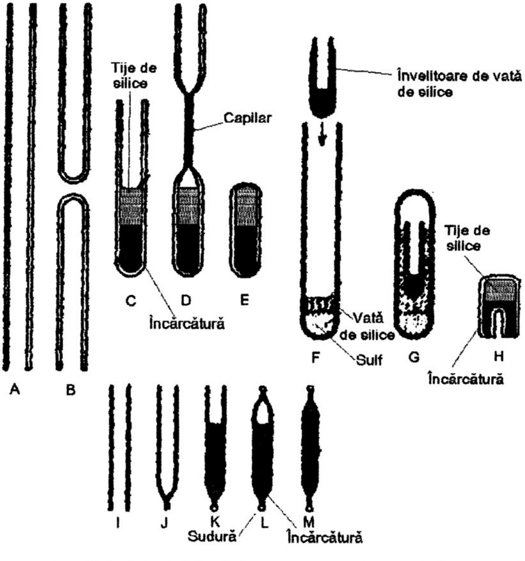

Tije de silice
Capilar
Învelitoare de vată de silice
Tije de silice
C
D
E
Încărcătură
Vată de silice
Sulf
F
G
H
Încărcătură
A
B
I
J
K
L
M
Sudură
Încărcătură

Fig. 27. Diverse tipuri de tuburi folosit în experimentele de obţinere a sulfurilor: A-E tuburi de silice simple; F-G, model de tuburi "tub în tub", H tub DTA; I-M, tuburi din metale preţioase.

Materialele de pornire sunt elementele native. Sulful poate fi obţinut în stare pură (99,9999%). Cele mai multe metale nu pure în forma comercială de sârmă, folie, burete, sau pulbere, deoarece dezvoltă un strat superficial de oxizi, mai ales fierul, strat care trebuie îndepărtat. Purificarea se realizează prin încălzirea pulberii metalice sub punctul ei de topire într-un curent de hidrogen. Apa şi oxigenul pot fi îndepărtate din curentul de hidrogen prin trecerea lui peste un material deshidratant şi peste zinc metalic la 400 °C. În urma acestui proces fugacitatea oxigenului devine de 10^{-46} atm, care este mult sub limita corspunzătoare echilibrului metal-oxid metalic pentru aproape toate metalele de interes practic în acest domeniu.

Încărcătura care se închide în tubul de silice, se supune reacţiei prin încălzirea într-un cuptor de tipul celui descris de Kullerud (1971) şi ilustrat în figura 28.

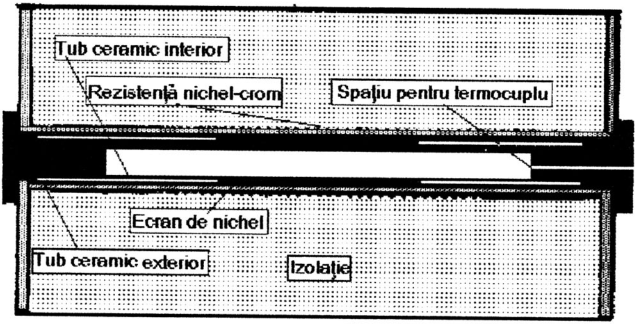


Fig. 28. Cuptor standard pentru experimentele de sinteză a sulfurilor în tuburi de silice vidate.

Zona fierbinte a cuptorului se întinde pe un domeniu de câţiva cm. Soluţia tehnică constă în utilizarea unei rezistenţe în spirală şi plasarea a două folii de nichel între interiorul și exteriorul tubului de alumină. Temperatura se poate controla cu o precizie de ±1 °C sau mai bună, printr-un dispozitiv special. Controlul limitat la numai ±5 °C se poate realiza printr-un dispozitiv variac. Ea se monitorizează cu ajutorul unui termocuplu ce vine în contact direct cu tubul de silice. Termocuplele chromel-alumel sunt folosite până la temperaturi de 900 °C iar Pt sau Pt+Rh la temperaturi mai mari. De obicei eroarea corespunzătoare unui termocuplu chromel-alumel este de ±3,8 %, care la 500 °C înseamnă 2 %. Presiunea de vapori a sulfului crește foarte repede peste punctul lui de fierbere, care se găsește la 445 °C, și astfel poate să apară pericolul unei explozii. Deoarece există întotdeauna acest pericol, este necesar să se utilizeze o mască de protecție a feței, atunci când se introduc, inspectează sau când se scot tuburile din cuptor. Experimentele în care una dintre faze este sulful lichid ridică numeroase probleme. Kullerud (1971) susține că un tub de silice cu pereții de 1,5 mm și diametrul interior de 3 mm poate rezista la o presiune de cca. 100 bari la 1000 °C. Oricum, cea mai sigură metodă de a realiza un astfel de experiment, constă în verificarea comportamentului tubului de lucru prin presurizare cu argon.

Reacția în tub de silice închis se bazează pe difuzia, fie în fază de vapori, pentru cele mai volatile elemente, fie în fază solidă. Viteza de difuzie în stare solidă poate fi excesiv de lentă, și de aceea se obișnuiește vidarea tubului, pentru a se atinge echilibrul cât mai rapid. Sulfurile refractare sunt foarte dificil de adus la echilibru într-un timp rezonbabil, de exemplu la temperaturile de interes geologic. Reacția poate fi grăbită în unele cazuri prin răcirea și măcinarea periodică a încărcăturii sau prin forțarea granulelor să intre în contact intim una cu alta. Acest ultimul procedeu constă în încapsularea încărcăturii într-o presă hidraulică, înainte de introducerea în tubul de silice, sau prin topirea granulelor, și apoi coborârea graduală a temperaturii la valori către valoarea cerută.

Avantajele metodei tubului de silice vidat:

1) Echipamentul este ieftin şi uşor de operat cu el;

2) Sistemul nu permite impurificări, și se cunoaște cu exactitate compoziţia;

3) Este posibilă vizualizarea fenomenelor ce se produc în tubul de silice, fără a mai fi necesară o eventuală folosire a unor senzori;

4) Se poate realiza o răcire rapidă prin imersarea tubului în apă, un aspect foarte important în cazul celor mai multe sulfuri.

Dezavantaje:

1) Procesul de difuzie în stare solidă în cele mai multe dintre cazuri permite cu greu atingerea stării stabile de echilibru în limite rezonabile de timp, şi în consecinţă produşii metastabili sunt cei care apar de cele mai multe ori;

2) Produşii de reacţie sunt de cele mai multe ori sub formă de granule fine, și în consecinţă nu tocmai potriviţi pentru studiile de difracţie pe monocristal;

3) Deoarece tubul de silice este rigid, limitarea presiuni nu poate fi realizată independent, dar va fi aceea datorată tuturor vaporilor prezenţi.

4.3. CREȘTEREA UNOR MONOCRISTALE MARI

Creșterea monocristalelor de sulfuri a atras considerabil atenţia, în special din motivele de stabilire a structurii și relaţiilor de fază care guvernează comportamentul sulfurilor. În cursul timpului s-au încercat numeroase procedee de creștere a unor monocristale. Aici vom încerca să facem o scurtă descriere a unui număr de șase tehnici.

4.3.1. Recristalizarea hidrotermală

Am văzut că dintre lipsurile metodei anterioare unul este incapacitatea de a se obţine, făcând uz de ea, monocristale suficient de mari, iar altul imposibilitatea de a varia independent presiunea. Aceste lipsuri pot fi depăşite prin folosirea metodei hidrotermale propusă de Barnes (1971) şi Scott (1969).

Metoda constă în recristalizarea sulfurilor dintr-o soluţie apoasă corespunzătoare, conţinută într-o capsulă la temperatură şi presiune ridicată. Soluţia apoasă în care sulfura este puţin solubilă acţionează ca promotor al creşterii cristalelor, în destule cazuri la temperaturi sub 200 °C şi în condiţiile în care se pot monitoriza concentraţiile celor mai importante specii din soluţie. Figura 29 ilustrează cele două proceduri ce pot fi utilizate:

1) recristalizarea la un mic gradient de temperatură;

2) recristalizarea in situ.

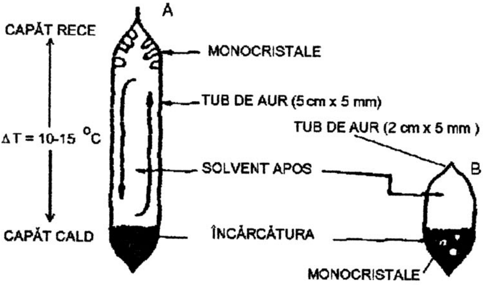


Fig. 29. Aparatura necesară unor experimente de recristalizare hfidrotermală: (A) cu gradient de temperatură; (B) *in situ.*

Echilibrul se realizează, s-au ne apropiem foarte mult de el în fiecare caz. Ideea este că dacă cristalele sunt în echilibru cu soluţia, atunci ele sunt în echilibru şi unele cu altele.

De obicei rezultate bune se obţin prin utilizarea gradienţilor de temperatură, când sulfurile formate se dizolvă la capătul fierbinte al capsulei, sunt transportate prin convecţie şi precipitate la capătul rece. Oricum, acest gradient trebuie să fie mic (10-15 °C), pentru a evita formarea unor faze metastabile, datorate unor fenomene de suprasaturare (Scott şi Barnes, 1972). Recristalizarea *in situ* se fololoseşte în cazul experimentelor ce necesită lucrul la presiuni mai mari de 1 kb, deoarece este dificilă realizarea experimentală.

În timpul experimentelor de recristalizare între cele două puncte de temperaturi diferite se creează o stare staţionară, stabilită între cristalele dizolvate şi cristalele precipitate. Pentru menţinerea echilibrului, experimentul trebuie terminat înainte ca toate cristalele iniţiale să fie transportate. Altfel, soluţia sărăcită în unul din componenţi poate creea condiţiile propice precipitării unor noi componente. Cristalele pot fi crescute şi pornind de la elemente, dar Chernishev ş.a. (1968) care au încercat sinteza unor cristale mari de sfalerită pornind de la Fe, Zn şi sulf au obţinut nişte cristale neomogene. S-a încercat apoi recristalizarea sfaleritei din FeS şi ZnS, când s-au obţinut rezultate ceva mai bune, dar insuficiente (Scott şi Barnes, 1971).

Alegerea soluţiilor apoase drept agenţi de recristalizare are la bază câteva motive:

1) Trebuie să fie stabile la temperatura şi presiune experimentală.

2) Sulfurile minerale ce urmează a fi sintetizate trebuie să fie stabile în domeniul de pH, la f_{S2} şi f_{O2} create de soluţie.

3) Sulfurile minerale trebuie să fie suficient de solubile în soluţie, să fie posibil transportul şi precipitarea cristalelor.

4) Anionul solventului nu trebuie să fie solubil în sulfuri, altfel el poate interveni în sistem şi afectează relaţiile de fază ale sulfurilor.

Un important avantaj al tehnicii de recristalizare hidrotermală este acela că faza apoasă, poate, în anumite condiţii, creea posibilitatea unui foarte bun control asupra pH-ului, f_{O2} şi f_{S2} într-un larg domeniu de valori.

4.3.2. Creşterea din topituri

Sulfurile care sunt stabile la punctul lor de topire, pot fi crescute din propriile topituri prin tehnica Bridgeman, în care un creuzet ce conţine sulfura topită şi un germene cristalin este răcită lent sub un gradient de temperatură. Metoda nu se aseamănă cu cea de creştere a monocristalelor de oxizi. Principala diferenţă constă în utilizarea unui vas de presiune ca o consecinţă a ridicatei presiuni de vapori din cazul sulfurilor (de obicei nu mai mult de câteva sute de atmosfere) şi eliminarea oricăror urme de oxigen din sistem. Este foarte uşor să se producă impurificarea sulfurilor prin adăugarea unor mici cantităţi de contaminanţi în topitură.

Addamino şi Aven (1960) au crescut monocristale de ZnS hexagonală (p.t.=1722 °C) de foarte mare puritate şi claritate optică. Experimentele realizate de către Kozielski (1967) făcute la 1850 °C sub atmosferă de argon la presiune de 50 atm au necesitat cca. 2 ore pentru completa topire şi apoi creştere a cristalelor.

4.3.3. Sublimarea

Cea mai simplă tehnică de formare a monocristalelor de sulfură o reprezintă metoda sublimării. Un tub de silice lung, vidat, umplut cu sulfură, sub formă de pulbere policristalină sau elemente, este expus unui gradient de temperatură. Creşterea monocristalului se produce le capătul rece al tubului. Această metodă nu este însă întodeauna aplicabilă. De exemplu, Ripley (1971) nu a reuşit să crească monocristale de sulfură de zinc la temperaturi sub 1200 °C. Creşterea nu este posibilă deoarece sub această temperatură concentrația Zn și S în vapori este prea mică pentru a se realiza un transport de material suficient de bun.

4.3.4. Transportul chimic prin vapori

Prin adăugarea unui gaz purtător în experimentele de sublimare, cantitatea de sulfură transportată la capătul rece al tubului poate să crească semnificativ, în anumite cazuri, ceea ce poate influența benefic procesul de creștere al cristalelor. Reacții tipice pentru transportul chimic prin vapori sunt cele de întâlnite la formarea cristalelor de sulfură de zinc prin utilizarea iodului (a) și acidului clorhidric (b) drept gaze purtătoare:

$ZnS + I_2 = ZnI_2 + 1/2S_2$ (a) $ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S$ (b)

Reacțiile decurg spre dreapta, la capătul cald al tubului și sprea stânga, la capătul rece al tubului, precipitând sulfura de zinc. Temperatura la care materialul de alimentare trebuie să fie încălzit și mărimea gradientului variază în funcție de natura sulfurii și gazului purtător, dar valori ce depășesc 1000 °C, se întâlnesc frecvent.

4.3.5. Creșterea în curenți de halohenuri

Încălzind la o temperatură ridicată, dar nu mai mare de cea punctului de topire, și procedând la o răcire prin menținerea unui gradient de temperatură, se poate provoca creșterea unui monocristal. Se utilizează halogenuri metalice precum halogenurile metalelor alcaline.

4.3.6. Creșterea în geluri

Creșterea cristalelor de sulfuri metalice la dimensiuni de ordinul mm, la o temperatură apropiată de temperatura camerei, a exercitat o evidentă atracție și a captat o atenție considerabilă. Succesul lui Blank și Brenner (1971) și vezi de asemenea Blank ș.a., (1968) în sinteza monocristalelor de galenă în geluri la 38 °C sugerează faptul că și alte sulfuri pot fi crescute în asemenea manieră.

Tehnica implică utilizarea unui gel de metasilicat acid de sodiu, în care sunt dizolvate sărurile solubile ce conţin cationul cristalului ce trebuie crescut. Cea mai simplă metodă este cea a preparării gelului într-o eprubetă, și adăugarea peste gel a unei soluţii ce conţine sulf. Creşterea cristalului se produce pe seama nucleului de creştere izolat din gel, printr-o reacţie lentă dintre cation şi soluţia ce conţine sulf. De exemplu Blank şi Bernner (1971) cresc cristale de galenă din 20 ml de metasilicat de sodiu conţinând 20 ml HCl HCl 2,95 N și 0,5 ml de acetat de plumb 1 M, iar deasupra 10 ml de tioacetamidă 0,1 M. Cristalele de galenă obţinute au dimensiuni cuprinse între 1 şi 1,5 mm, conţin un mic număr de defecte superficiale în comparaţie cu cristalele crescute la temperatură ridicată sau prin alte metode.

5. CINETICA FORMĂRII SULFURILOR

Studiul cinetic este mult mai dificil decât cel termodinamic deoarece procesele depind de drumul urmat. Tratamentul cinetic al proceselor de formare a sulfurilor este important în analizarea unor fenomene geologice. Au existat şi există în continuare eforturi substanţiale în ceea ce priveşte elucidarea mecanismelor de formare a piritei, calcopiritei, pirotinei şi a altor sulfuri naturale. O altă orientate a studiilor cinetice este îndreptată către stabilirea mecanismului şi parametrilor cinetici ai proceselor de dizolvare şi alterare a sulfurilor.

5.1. DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A CINETICII

Înainte ca vitezele globale să fie folosite la stabilirea mecanismului de reacţie, ele trebuiesc determinate. În acest subcapitol se vor discuta nişte metode experimentale care sunt aplicabile în stabilirea cineticii unor procese de geneză a sulfurilor.

5.1.1 Metoda vitezei iniţiale

O metodă foarte utilizată în deducerea ecuaţiei de viteză a reacţiei globale (fie omogenă fie heterogenă) este metoda vitezei iniţiale. Principiul general al ei este foarte simplu. Dacă viteza globală este suficient de mică (adică, reacţia durează mai mult decât câteva ore), astfel încât să nu apară nici o modificare esenţială în timpul măsurătorilor (sau dacă fixăm în mod artificial sau tamponăm concentraţiile), putem varia cantitatea iniţială a unui reactant şi astfel să găsim relaţia dintre viteză şi acel reactant particular. De exemplu, presupunem că ecuaţia de viteză este scrisă în forma (29):

$$\frac{dC_P}{dt} = kC_A^{0^{n_a}} C_B^{0^{n_b}} C_C^{0^{n_c}} \ldots \tag{29}$$

unde C^0 se referă la concentrațiile inițiale. Dacă C^0_B, C^0_C, . . . sunt păstrate constante, ecuația de viteză devine:

$$viteza = \frac{dC_P}{dt} = k'C_A^{0^{n_a}} \tag{30}$$

unde k' este o constantă. În consecință, dacă cantitățile inițiale de component A, C^0_A, sunt variate în experimente diferite, păstrând constante toate celelalte concentrații, se poate deduce coeficientul n_a. Procedura obișnuită constă în reprezentarea grafică a ecuației de mai sus după logaritmarea ei:

$$\lg \textit{viteză} = \lg k' + n_a \lg C^0_A \tag{31}$$

și obținerea lui n_a din panta dreptei lg *viteză* = f (lg c^0_A).

În literatură se găsesc foarte multe aplicații ale acestei metode la studiul cinetic al formării sulfurilor. În continuare vom prezenta câteva cazuri unde legea de viteză a fost stabilită folosindu-se această metodă.

5.1.2. Mecanismul de formare a FeS pornind de la goethită

Un studiu al cineticii de sulfurare al goethitei în soluție apoasă de sulfură de sodiu la temperatură ambiantă și presiune atmosferică a fost realizat de către Rickard (1974), care a ținut sub observație viteza de schimbare a pH-ului în sistemul de reacție. Reacția constă dintr-o etapă inițială simplă, urmată de o a doua mai complexă. În etapa inițială, viteza de reacție este descrisă de o ecuație de forma:

$$d(FeS)/dt = k[H^+]^2(S)^{3/2}(A) \tag{32}$$

unde d(FeS)/dt reprezintă viteza de producere a FeS în $mol \cdot l^{-1}s^{-1}$, $[H^+]$ este activitatea ionilor de hidrogen, (S) concentrația totală a sulfului în $mol \cdot l^{-1}$ iar (A) dă suprafața specifică a goethitei în cm^2. Constanta de viteză are valoarea de circa $1{,}5\cdot 10^{7}$ $\mathrm{mol^{-1/2}\cdot l^{-1/2}\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}}$. Datele experimentale au indicat faptul că prima etapă reprezintă un proces de dizolvare a goethitei.

Deci, formarea goethitei se realizează prin secvența de reacții:

$$FeOOH_{(s)} + H^{+}_{(aq)} = Fe^{3+}_{(aq)} + 2HO^{-}_{(aq)} \quad (38)$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 3/2S^{2-}_{(aq)} = FeS_{(s)} + 1/16S_{8(s)} \quad (39)$$

La un pH ridicat sulful elementar poate să se dizolve și reacția poate intra într-o etapă complexă de formare a piritei.

5.1.3. Mecanismul reacției de formare a piritei din FeS, S și H_2S

Rickard (1975) sintetizează pirită pornind de la reacția dintre FeS, S și H_2S în soluție apoasă, reacție ce a fost investigată cinetic la 20 și 50 °C și o presiune de 1 atm. Controlul cineticii s-a bazat pe urmărirea în timp a concentrației de pirită într-o serie de experimente, în care s-a variat concentrația inițială a reactanților. Ecuațiile cinetice ce descriu această reacție sunt:

$$d\left(FeS_2\right)/dt = k_1(FeS)^2(S)P_{H_2S} \quad (33)$$

sau

$$d\left(FeS_2\right)/dt = k_2(FeS)^2(S)\left[\Sigma S^{2-}\right]\left[H^{+}\right] \quad (34)$$

unde $d(FeS_2)/dt$ reprezintă viteza de formare a piritei în $\mathrm{mol\cdot l^{-1}\cdot s^{-1}}$, k_1 și k_2 sunt constantele aparente de viteză; (FeS) reprezintă suprafața specifică a FeS în cm^{-2}; (S) este suprafața specifică a sulfului exprimată în cm^{2}; P_{H2S} presiunea parțială a H_2S în atm; ΣS^{2-} suma activităților speciilor cu sulf dizolvate; iar $[H^{+}]$ este activitatea ionilor de hidrogen. Energia de activare aparentă pentru această reacție este de 17 $\mathrm{kcal\cdot mol^{-1}}$. Constanta de viteză variază de la $2\cdot 10^{-20}$ (40 °C) până la valoarea obținută prin extrapolare de

$5 \cdot 10^{-22}$ $cm^6 \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$ la 5 °C; k_2 variază de la $1 \cdot 10^{-12}$ (40 °C) până la $3 \cdot 10^{-14}$ $cm^6 \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$ la 5 °C.

Cinetica acestei reacţii presupune dizolvarea atât a sulfului cât şi a FeS. Sulful elementar dizolvat în soluţiile sulfuroase conduce la formarea ionilor polisulfură, iar dizolvarea sulfurii feroase conduce la obţinerea ionilor Fe(II) şi a ionilor sulfură.

$$S_nS^{2-} + S_8 = S_{n+8}S^{2-} \quad (40)$$

$$S_{n+8}S^{2-} + S_qS^{2-} = S_mS^{2-} + S_pS^{2-} \quad (41)$$

$$FeS + H^+ = Fe^{2+} + HS^- \quad (42)$$

Pirita este apoi formată direct prin reacţia dintre ionii Fe(II) şi ionii polisulfură:

$$Fe^{2+} + S_5S^{2-} + HS^- = FeS_2 + S_4S^{2-} + H^+ \quad (43)$$

Natura ionilor polisulfură nu este cunoscută, dar se pare că sunt implicaţi ioni polisulfură mari, de exemplu S_4S^{2-}.

Toate aceste lucruri sugerează că reacţia solid-solid începe să fie semnificativă peste temperaturi de 50 °C.

Pirita produsă prin această reacţie nu este o pirită framboidală. Viteza de formare a piritei în această reacţie controlată chimic este mult mai mare decât cea observată în cazul piritei din sedimentele marine, care este probabil controlată de fenomenele de transport.

5.1.4. Mecamismul de formare a piritei prin acţiunea oxidantă a H_2S asupra monosulfurii de fier

Reacţia dintre H_2S şi FeS a fost foarte controversată în literatură de-a lungul timpului, întâi Taylor ş.a. (1979) au propus-o, apoi încercările lui Drobner ş.a. (1990) au condus pe Rickard (1996) să investigheze acest proces din punct de vedere cinetic pentru temperaturi cuprinse între 25 şi 125 °C. Rickard arată că viteza de reacţie este descrisă de ecuaţia:

$$d(FeS_2)/dt = k(FeS)[H_2S_{aq}] \quad (35)$$

unde $d(FeS_2)/dt$ reprezintă viteza de formare a piritei, (FeS) reprezintă concentraţia monosulfurii, iar $[H_2S_{aq}]$ concentraţia $H_2S_{(aq)}$. Când termenii de concentraţie sunt scrişi în unităţi $mol \cdot l^{-1}$, k, constanta de viteză a reacţiei de ordinul 2, variază între $1{,}03 \cdot 10^{-4}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ la 25 °C şi $3{,}20 \cdot 10^{-3}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ la 125 °C.

Energia liberă de reacţie la 25 °C este de -34,14 kJ/mol, aşa că reacţia este posibilă din punct de vedre termodinamic. Oricum, ideea că $H_2S_{(aq)}$ poate acţiona drept agent de oxidare este nouă, iar mecanismul prin care el acţionează ca acceptor de electroni poate fi astfel rezumat:

$FeS_{(s)} = FeS_{(aq)}$ (repede<cca 100 °C>încet) (44)

$FeS_{(aq)} + H_2S_{(aq)} = \{FeS\text{-}SH_2\}$ (repede) (45)

$\{FeS\text{-}SH_2\} = [FeS_2 \cdot H_2]$ (repede) (46)

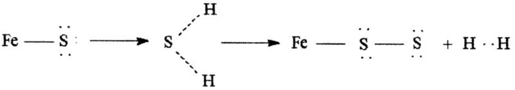
$[FeS_2 \cdot H_2] = FeS_{2(s)} + H_{2(g)}$ (încet<cca 100 °C>repede) (47)

Reacţia globală este:

$$FeS + H_2S_{(aq)} = FeS_{2(s)} + H_{2(g)} \quad (48)$$

Reacţia este controlată de procesele de transport. Energia de activare medie este de 33,7 $kJ \cdot mol^{-1}$ (această valoare este dependentă de temperatură). FeS este donorul de electroni (specia reducătoare), iar H_2S este acceptorul de electroni (agentul oxidant), produsul de oxidare este $H_{2(g)}$. Electronii promovaţi în orbitalii LUMO ai H_2S cauzează slăbirea legăturii S-H, şi în consecinţă formarea legăturii S-S. Acest fapt permite atomilor de hidrogen să se combine cu formarea H_2, asta datorită faptului că ei sunt situaţi în apropiere unul de altul, iar interacţia este favorizată şi de orbitalul original LUMO al H_2S. Reacţia, după cum s-a amintit, se produce cu formarea hidrogenului şi cu conversia Fe(II) de la o stare de spin înalt la o stare de spin jos. În urma procesului de formare a produșilor, H_2 este absorbit pe suprafața particulelor de FeS_2.

Reprezentarea schematică a proceselor de transfer electronic este:



$$\mathrm{Fe{-}\ddot{\underset{..}{S}}{:}} \longrightarrow \mathrm{S}\begin{smallmatrix}\mathrm{H}\\ \\ \mathrm{H}\end{smallmatrix} \longrightarrow \mathrm{Fe{-}\underset{..}{\ddot{S}}{-}\underset{..}{\ddot{S}}} + \mathrm{H{\cdot\cdot}H} \qquad (49)$$

Ionii hidrosulfură nu pot acționa ca acceptori de electroni deoarece energia calculată a orbitalilor LUMO pentru acest ion este de +8,015 eV, mult mai mare în comparație cu cea găsită experimental pentru H_2S, care este de -1,1 eV. Acest fapt face din această moleculă un excelent acceptor. Este imposibil de scris o ecuație redox a HS^- cu FeS fără prezența unei alte specii care să poată accepta electroni. În schimb, este posibil ca la pH ridicat să se formeze un complex de tipul $FeSH^+$, care poate să reacționeze cu HS^-, cu formarea piritei. Oricum, acest proces este foarte lent și nu a fost observat experimental. Efectul acestor fapte în sistemele naturale este acela că sistemul redox poate fi schimbat numai prin modificarea pH-ului, de la rolul oxidant al H_2S, la un $pH<7$, la rolul reducător al HS^-, la un $pH>7$.

Formarea intermediarului $Fe(SH)^+$. Produsul inițial al reacției dintre Fe divalent și ionul sulfură a fost studiat de către Dawei Wei și Osseo-Asare (1995) folosind o tehnică spectrofotometrică.

Curba absorbanță timp obținută (figura 30) arată că produsul intermediar se formează în primele câteva secunde ale reacției; acest intermediar se descompune ulterior în alte specii în următoarele câteva minute.

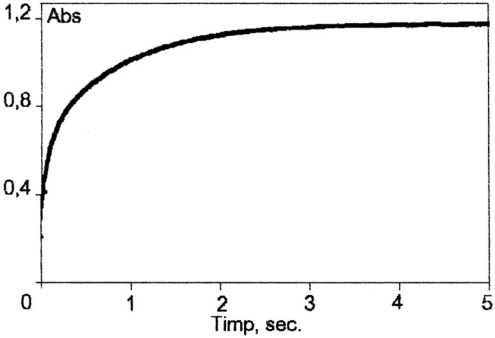


Fig. 30. Curba absorbanţă-timp pentru reacţia dintre soluţiile de Fe(II) şi S(II).

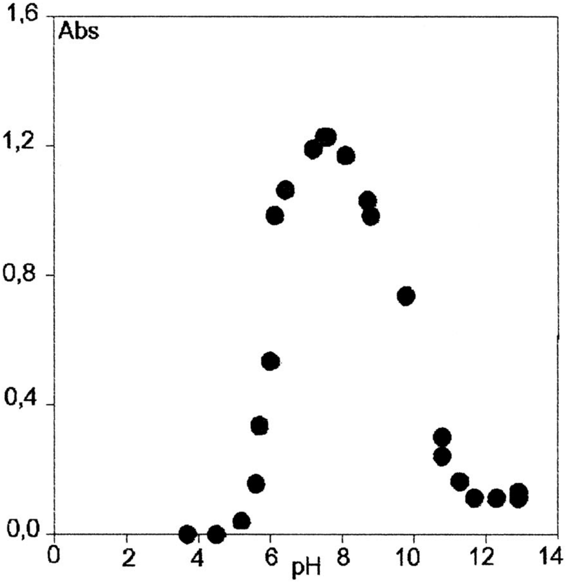


Fig. 31. Efectul pH-ului asupra formării produsului intermediar, $FeSH^+$.

Răspunsul spectrofotometric s-a asemănat foarte mult cu valoarea celui din domeniul de pH 7-8 (figura 31). Acest fapt sugerează că reacţia dintre Fe(II) şi HS^- se datorează faptului că acestea sunt principalele specii existente în acest domeniu de pH. Pentru determinarea stoechiometriei acestui intermediar s-a folosit metoda variaţiilor continue, din care a rezultat raportul $[HS^-]:[Fe^{2+}]=1:1$, fapt ce a condus la ideea că este vorba despre o hidrosulfură de fier cu formula $Fe(SH)^+$. Analiza datelor cinetice arată că viteza de formare a $Fe(HS)^+$ este de ordinul 1 raportată la concentraţiile Fe(II) şi HS^-, cu o constantă de viteză de $10^{3,81}$ $mol^{-1}\cdot s^{-1}$. Constanta de formare a $Fe(HS)^+$ a fost evaluată ca $lgK=4,34\pm0,15$ la temperatura de 25°C.

5.1.5. Formarea piritei prin reacţia dintre monosulfura de fier şi specii dizolvate de sulf de provenienţă organică sau anorganică

Un studiu exhaustiv al formării piritei a fost realizat de către Wilkin şi Barnes (1996). Ei au investigat formarea piritei la temperatura de 70 °C şi un pH cuprins între 6 şi 8 din mackinawită şi greigită, care au fost puse în contact cu soluţii apoase de H_2S, HS^-, S_x^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, sulf elementar coloidal şi specii de sulf organic cu grupări tiol, disulfură şi sulfonat. Pirita s-a format în toate experimentele în care monosulfura de fier neoxidată a fost supusă maturării în prezenţa speciilor ce au avut în compoziţia lor sulf 0, adică polisulfurile, sulful coloidal, dar nu hidrogenul sulfurat (sau bisulfurile), anionii sulfoxi sau speciile organice cu conţinut de sulf. Pirita s-a format şi în experienţele unde s-a folosit drept precursor monosulfura de fier preexpusă la aer, sau în experienţele în care s-a utilizat monosulfură de fier neoxidată, dar unde s-a barbotat un curent de aer prin soluţiile conţinând o suspensie de greigită sau mackinawită. Aceste experienţe indică faptul că viteza de conversie a monosulfurii de fier la pirită nu este numai funcţie de chimia soluţiei (adică pH şi specii dizolvate) ci ea depinde şi de starea de oxidare a suprafeţei precursorului monosulfură.

Variaţiia unor specii cu sulf şi a pH-ului în unul din experimente (cel dintre FeS şi $S_2O_3^{2-}$) este prezentă în figura 29. Sursa de ioni SO_4^{2-} din soluţie este dată de sarea Mohr din care s-a preparat FeS. Menţinerea constantă a concentraţiei SO_4^{2-} arată că în soluţie nu are loc un proces de oxidare a H_2S şi nici a $S_2O_3^{2-}$, atâta timp căt vasul de reacţie este închis. Procesul iniţial de scădere a pH-ului şi creştere a concentraţiei H_2S, prezentată în figura 32, este funcţie de viteza de saturare a soluţiei cu H_2S. Pentru aceşti doi parametrii se ajunge la o stare de staţionaritate în primele câteva ore.

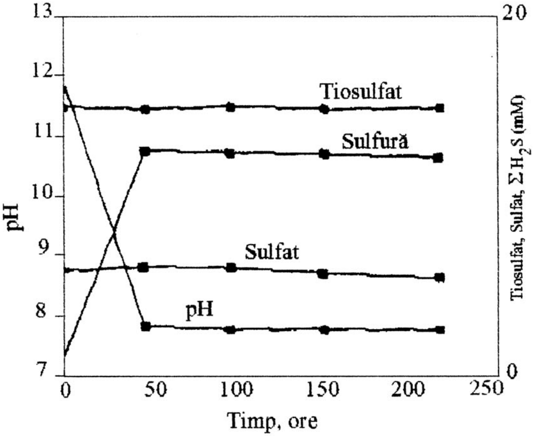


Fig. 32. Variaţia concentraţiei ΣH_2S, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} şi apH-ului în timp pentru reacţia dintre FeS şi $S_2O_3^{2-}$.

Măsurătorile $\delta^{34}S$ ale reactanţilor şi produşilor de reacţie din aceste experimente sugerează că reacţia se produce mai degrabă prin pierderea de fier bivalent decât prin adăugarea sulfului 0 la precursorul monosulfură. Deci, mecanismul de formare al piritei presupune: 1) desprinderea de monosulfură şi difuzia fierului, 2) reducerea Fe(III) la Fe(II) ($2Fe^{3+} + 2e^{-} = 2Fe^{2+}$) şi 3) formarea de unităţi disulfură ($2S^{2-} = S^{2-}_{2} + 2e^{-}$).

Formele de pirită produse se situează de la gama granulelor octaedrice slab dezvoltate, cazul experimentelor unde viteza iniţială de piritizare a fost mică, până la gama agregatelor framboidale, obţinute în experimentele unde viteza iniţială de piritizare a fost mare. Pirita framboidală a apărut în experimentele în care oxigenului i s-a permis să pătrundă în vasul de reacţie. Formarea acestui tip de pirită nu este legată în mod simplu, se pare, de producţia de ioni polisulfură formaţi prin *oxidarea ΣH_2S dizolvat.*

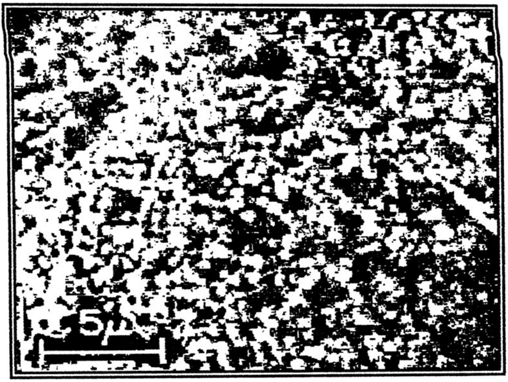


Fig. 33. Pirită framboidală.

Cu toate că formarea greigitei a fost sesizată în experimentele unde s-au produs agregate cu textură framboidală, nu în toate experimentele în care a apărut greigita au apărut şi formaţiuni framboidale (figura 33).

Se pare că apariţia piritei cu textură framboidală este favorizată când se produce o rapidă conversie a monosulfurii de fier (a mackinawitei) în pirită.

5.1.6. Sinteza piritei framboidale

Sinteza piritei în laborator a fost examinată de către Sweeney şi Kaplan (1973), iar rezultatele chimice, cristalografice şi rezultatele texturale au fost comparate cu pirita naturală întâlnită în sedimentele marine. Reacţia de formare a piritei începe cu reacţia H_2S cu fierul dizolvat. Primul produs de reacţie este fie FeS amorfă fie mackimawită cu compoziţia $FeS_{0,9}$. În prezenţa unei cantităţi limitate de oxigen, acesta poate trece în pirotină, $FeS_{1,1}$. Oricare din fazele de mai sus poate reacţiona în continuare cu sulful şi să se transformă în greigită, Fe_3S_4, care în final conduce la pirită, FeS_2. Greigita este singura care prezintă o morfolgie sferică. Pirita framboidală a fost găsită a se forma numai din nuclei sferici. S-a obţinut pirită framboidală numai în mediile unde a fost prezent şi oxigenul. Unde acesta a lipsit nu s-au obţinut rezultate concludente.

5.1.7. Formarea FeS tertagonală

Câteva sulfuri de fier diferite au fost sintetizate de către Berner (1962) din soluţii apoase la temperatură coborâtă (20-90 °C) şi presiune atmosferică. Natura sulfurilor obţinute depinde de mai mulţi factori, cei mai importanţi dintre ei fiind pH-ul, temperatura, tipul sursei de fier folosite ca reactant.

FeS tetragonală a fost găsită a se forma într-un larg domeniu de condiţii. Ea rezultă din reacţia H_2S cu particulele fine de goethită în condiţii similare cu cele întâlnite în mediile marine. S-a găsit că substanţa numită *hydrolită* ce se întâlneşte în multe medii naturale, este de fapt FeS tetragonală cu un grad scăzut de cristalizare. Prin coroziunea fierului în hidrogen sulfurat se pare că produsul iniţial format este FeS teragonal, numit *kansită*.

În soluţiile slab acide are loc reacţia (pH circa 4)

$$2HFeO_{2(s)}(\text{goethită}) + 3H_2S_{(aq)} = FeS_{(s)}(\text{tetragonală}) + FeS_{2(s)} + 4H_2O_{(l)} \qquad (50)$$

În mediu neutru (pH 6-9)

$$2HFeO_{2(s)}(\text{goethită}) + 3H_2S_{(aq)} = 2FeS_{(s)}(\text{tetragonală}) + S^0_{(s)}(\text{rombic}) + 4H_2O_{(l)} \qquad (51)$$

5.2. CINETICA UNOR TRANSFORMĂRI ÎN FAZĂ SOLIDĂ

5.2.1. Transformarea mackinawitei la pirotină hexagonală

Relaţiile dintre fazele sistemului Fe-S sunt foarte complexe şi reprezintă o provocare pentru cercetătorii din acest domeniu. Ele sunt departe de a fi clarificate. Această complexitate derivă din varietatea stărilor de oxidare şi geometria de coordinare adoptată de ionii de sulf. Aceştia, la rândul lor, influenţează comportamentul electronic şi structural al fierului. La aceasta se adaugă fazele de temperatură joasă Fe-S, forme care în ciuda metastabilităţii lor persistă destul de mult timp pentru a juca un rol important în sistemele geologice. Lennie ş.a. (1995) au realizat un studiu asupra cineticii transformării mackinawitei sintetice la pirotină hexagonală, în încercarea de a clarifica relaţiile dintre aceste două faze. Analiza cinetică a folosit ecuaţia Jhonson-Mehl,

$$\alpha = 1 - \exp\left[-(kt)^m\right] \qquad (36)$$

unde α este fracţia de pirotină hexagonală apărută la momentul t, k constanta de viteză a procesului iar m o constantă de mecanism, şi se bazează pe măsurători ale fracţiei de pirotină hexagonală obţinută prin încălzirea probelor de mackinawită în domeniul de temperatură 530-545 °C. Ecuaţia Jhonson-Mehl furnizează constantele de viteză la divese temperaturi, din care s-a stabilit energia de activare de 493 $kj \cdot mol^{-1}$ şi factorul de frecvenţă de $3{,}7 \cdot 10^{45}$ min^{-1}. Mecanismul de reacţie propus pentru această transformare este acela al unui proces de difuzie în stare solidă.

Datele cinetice derivate din acest experiment pot fi utilizate pentru a demonstra ocurenţa naturală a mackinawitei, care poate fi explicată numai pe baza unor date cinetice. Se pare că în cazul temperaturilor joase mult mai importante sunt reacţiile de oxidare sau de sulfurare a mackinawitei decât reacţia de transformare la pirotină, care este inhibată cinetic.

5.2.2. Transformarea mackinawitei la greigit

Lennie (1997) realizează un alt studiu, de această dată asupra transformării mackinawitei (FeS tetragonal) la greigit (Fe_3S_4). S-a găsit că această transformare se produce rapid la cca. 373 K în timpul experimentelor de încălzire. Vizualizarea acestei transformări s-a realizat cu ajutorul difracţiei de raze X *in situ* (figura 34).

Folosind o radiaţie synchotron monocromatică (λ =0,60233A), s-au măsurat parametrii celulei elementare atât pentru mackinawita sintetică, între 293 şi 453 K, cât şi pentru greigita apărută între 293 şi 593 K.
Prin continuarea încălzii *in situ* s-a observat următoarea transformare greigită → pirotină → magnetit.

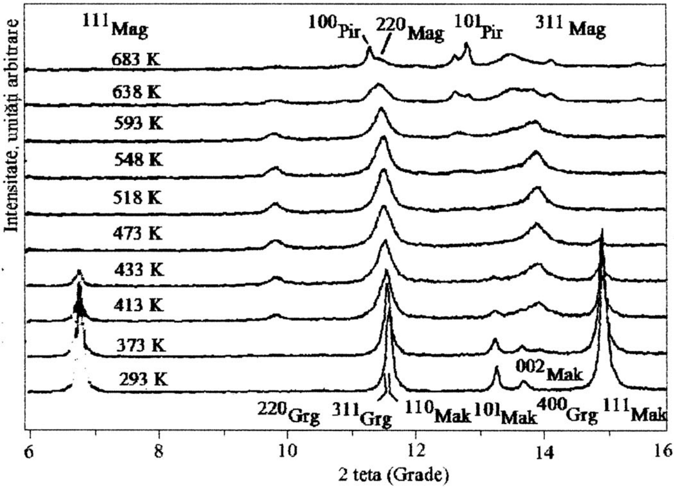


Fig. 34. Difractogramele obţinute la creşterea temperaturii unui eşantion de mackinawită prin folosirea unei radiaţii synchrotron (λ=0,60233 Å). În acest experiment s-a utilizat o atmosferă inertă de He pentru a preântâmpina o eventuală oxidare a mackinawitei. Picurile specifice greigitei (Grg) încep să apară la 373 K şi cresc în intensitate odată cu scăderea aceluiaşi parametru al picurilor mackinawitei (Mak). Descompunerea greigitei într-un amestec de pirotină (Pir) şi magnetită (Mag) se observă din difractograma specifică temperaturii de 518 K.

Parţiala transformare a mackinawitei la greigit a fost pusă în evidenţă şi prin folosirea microscopului electronic cu transmisie.

Difractograma electronică arată că planul (001) al mackinawitei este paralel cu planul (001) al greigitei. Această imagine confirmă faptul că împachetarea cubică a atomilor de sulf din mackinawită se menţine şi în greigită, şi arată că oxidarea unor atomi de fier divalenţi din mackinawită conduce la rearanjarea Fe pentru formarea unei noi faze.

Mecanismul propus în urma acestor experimente consideră că surplusul de Fe reacționează cu O_2 și H_2 pentru a forma nanofaza amorfă Fe-O(H). Faptul că greigita se formează așa ușor prin oxidarea mackinawitei, sugerează ideea că acesta poate fi un precursor important pentru formarea nucleilor de pirită, deși orice relație de transformare rămâne să fie determinată.

5.2.3. Reacția de formare a smytitei, Fe_9S_{11}

Smythita este un mineral al sistemului Fe-S definit printr-o structură definită de structura NiAs și împachetarea atomilor de S după axa c. Prima ei compoziție a fost găsită a fi Fe_3S_4 de către Erd et al. (1957). Mai târziu această compoziție a fost redefinită a fi $(Fe, Ni)_9S_{11}$ de către Taylor și Williams (1972), care au specificat că acest mineral conține întodeauna o anumită cantitate de Ni. Formarea ei este pusă în evidență prin apariția picurilor de difracție specifice smythitei (figura 35).

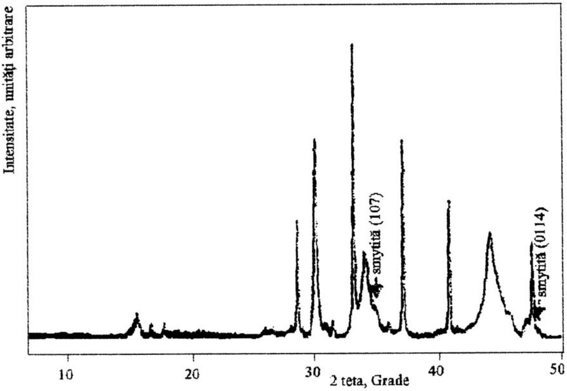


Fig. 35. Difractograma produșilor de transformare. Picurile indică prezența piritei, pirotinei 3C, pirotinei 4M și smythitei.

5.3. DEPENDENȚA COSTANTEI DE VITEZĂ DE TEMPERATURĂ

În orice studiu al vitezei de reacție, temperatura reprezintă unul din cei mai importanți parametrii. De exemplu, constanta de viteză se poate modifica cu câteva ordine de mărime la variația cu 100 °C a temperaturii. Motivul acestei drastice variații are baza în dependența exponențială a constantei de viteză în raport cu temperatura. Adesea această constantă de viteză este presupusă a avea expresia clasică, propusă de Arrhenius în 1889:

$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{37}$$

În ecuația lui Arrhenius A reprezintă factorul preexponențial (a nu fi confundat cu suprafața specifică) iar E_a este energia de activare. Această ecuație reprezintă o relație fenomenologică (adică ea nu este derivată din teoria cinetico-moleculară), ecuația cinetico-moleculară detaliată conduce la o dependență față de temperatură a factorului preexponențial de genul:

$$k = A(T)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{38}$$

Mai mult, energia de activare a reacțiilor poate depinde la rândul ei de temperatură. Datorită acestor dependențe foarte complexe și incertitudinilor de măsurare a energiei de activare, este foarte dificil să determinăm experimental dependența de temperatură a factorului preexponențial implicat în relația (38). Energia de activare se poate reda prin expresia:

$$E_a = -R\frac{d\ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \tag{39}$$

Din acest motiv, E_a se obţine din panta reprezentării lui ln k funcţie de 1/T. În orice caz, obţinerea unei curburi în cazul acestei reprezentări se poate datora unei dependenţe de tipul $E_a = f(T)$ (figura 36).

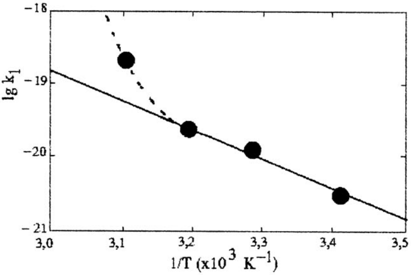


Fig. 36. Dependenţa lg k_1- 1/T în cazul reacţiei de formare a piritei din FeS, S şi H_2S în soluţii apoase.

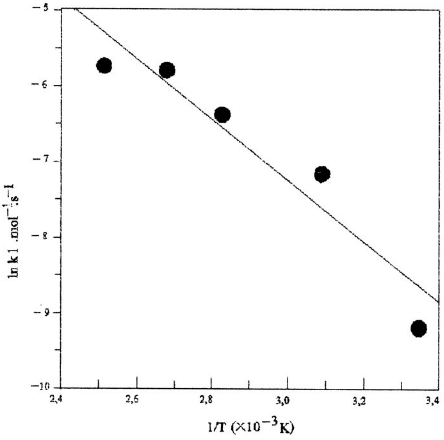


Fig. 37. Reprezentarea lg k-1/T din care s-a calculat energia de activare de 33,7 kJ·mol^{-1} pentru reacţia de formare a piritei prin oxidarea FeS cu H_2S în soluţii apoase.

Figurile 36 şi 37 reprezintă aplicaţii ale legii de viteză Arrhenius la formarea piritei. Cu toate că există uşoare deviaţii de la o dreaptă a dependenţei lg k = f(1/T), totuşi ele se încadrează în limitele domeniului erorilor experimentale. Divergenţa din punctul 1/T= 3,1 (figura 36) este pusă pe seama creşterii importanţei reacţiei solid-solid la temperatură ridicată (Rickard, 1975).

BIBLIOGRAFIE

ADDAMINO, A., AVEN, M. (1960) Some properties of zinc sulfide crystal grown from the melt. *J. Apll. Phys.* **31** 36-39.

ARNOLD, R.G. (1962) Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite from 325 ° to 743 ° C. *Econ. Geol.* **57** 72-90.

BARNES, H.L. (1971) *Investigations in hydrothermal sulfide system.* Springer-Verlag, New York 317-355.

BERNER, R.A. (1962) Iron sulfide formed from aqeous solution at low temperature and presure. *J. Geol.* **72** 293-306.

BERNER, R.A. (1970) Sedimentary pyrite formation. *Amer. J.Sci.* **268** 451-473.

BLANK, Z., BRENNER., W. (1971) The growth of group II-VI crystals in gels. *J. Crystal Growth.* **11** 255-259.

BLANK, Z., BRENNER., W., OKAMOTO, Y. (1968) The growth of the single crystals of lead sulfide in silica gels at ambient temperatures-Preliminary characterization and effect of various organic compounds as sulphide ion donors. *Mater. Res. Bull.* **3** 555-561.

BITHER, T.A., BOUCHARD, R.J., CLOUD, W.H., DONOHUE, P.C., BURNS, R.G., VAUGHAN, D.J. (1970) Interpretation of the reflectivity behavior of ore minerals. *Am. Mineral.* **55** 1576-1586.

BROSTIGAN, G., KJEKSHUS, A. (1970) Bonding schemes for compounds with the pyrite, marcasite and arsenopyrite type structures. *Acta Chem. Scand.* **24** 1993-2012.

CHIRIȚĂ, P. (1999) Equilibrium distribution of tetrasulfide ion in water at 25 °C and 1 atm. *Analele Stiintifice ale Universitatii "Al.I. Cuza" Iasi* Tomul **VI**, s. Chimie.

CLARK, A.H. (1966) Stability field of monoclinic pyrrhotite. *Inst. Min. Metal. Trans.* **75B** 232-235.

CHERNYSHEV, I.V., ANFILOGOV, V.N. (1968) Subsolidus phase relations in the ZnS-FeS-FeS_2 system. *Econ. Geol.* **63** 841-844.

DROBNER, E., HUBER, H., WACHTERSCHAUSER, G., ROSE, D., STETTER, K.O. (1990) Pyrite formation linked with hydrogen evolution under anaerobic conditions. *Nature* **346** 742-744.

ERD, R.C., EVANS, H.T. Jr., RICHTER, D.H. (1957) Smhytite, a new iron sulfide, and associated pyrrhotite from Indiana. *Amer. Mineral.* **42** 309-333.

EVANS, H.T., MILTON, C CHAO, E.C.T., ALDER, I., MEAD, C., INGRAM, B., BERNER, R.A. (1964) Valeriite and new iron sulfide, mackinawite. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* **475-D, A133** 64-94.

FLEET, M.E. (1982) Synthetic smythite and monoclinic Fe_3S_4. *Phys. Chem. Minerals.* **8** 241-246.

FURUKAWA, Y., BARNES, H.L. (1996) Reactions forming smythite, Fe_9S_{11}. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** 3581-3591.

GARRELS, R.M., CHRIST, C.L. (1965) *Solutions, Minerals, and equilibria* Harper & Row, New York, Evanston & London and Jhon Weatherhill, Inc., Tokyo.

GOODENOUGH, J.B. (1972) Energy bands in TX_2 compounds with pyrite, marcasite and arsenopyrite structures. *J. Solid State Chem.* **5** 144-152.

GOODENOUGH, J.B. (1969) Descriptions of outer d electrons in thiospinels, *J. Phys. Chem. Solids.* **30** 261-280.

KISSIN, S.A., SCOTT, S.D. (1972) Phase relations of intermediate pyrrhotites. *Econ. Geol.* **67** 1007-1012.

KISSIN, S.A., SCOTT, S.D. (1982) Phase relations involving pyrrhotite below 350 °C. *Econ. Geol.* **77** 1739-1754.

KOZIELSKI, M. (1967) Growth of ZnS single crystals from the melt at 1850 °C under argon presure of 50 atm. *J. Crystal Growth.* **1** 293-296

KULLERUD, G. (1967) *Sulfides studies Vol. 2.* Jhon Wiley and Sons. 286-321.

KULLERUD, G. (1971) *Experimental techniques in dry sulfide research.* Springer-Verlag, New York, p. 288-315.

LENNIE A.R., REDFERN S.A.T. CHAMPNESS P.E., STODDART C.P., SCHOFIELD P.F. VAUGHAN D.J. (1997) Transformation of mackinawite to greigite: An in situ X-ray powder difraction and transmission electron microscope study. *Am. Mineral.* **82** 302-309.

MOH, G.H., TAYLOR, L.A. (1971) Laboratory techniques in experimental sulfide Petrology. *Neus Jahrb. Mineral. Monatsh.* 450-459

NAKAZAWA, H., OSAKA, T., SAKAGUCHI, N. (1973) A new cubic iron sulfide prepared by vacuum deposition. *Nature Phy. Bull.* **6**, 345-358

ORLOVA T.A., STUPNIKOV V.M., AND KRESTAN A.L. (1988) Mechanism of oxidative dissolution of sulphides. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* **61** 2172-2177.

POURBOIX, M.J.N. (1949) *Termodynamics of Dilute Aqueous Solutions*, London, Edward Arnold & Co 136.

RAJAMANI, V., PREWITT, C.T. (1973) Crystal structure of natural pentlandites. *Can. Mineral.* **12** 178-187.

RICKARD, D. (1997) Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solution between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61** 115-134.

RICKARD, D. (1997) Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solution between 25 and 125°C: The mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61** 135-147.

RICKARD, D. (1975) Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. *Amer. J.Sci.* **275** 636-652.

RIPELY, L.G. (1971) Crystal growth part II: *The growth of zinc sulphide crystals*. Mines Branch Rep. R236, Dept. Energy, Mines and Resources, Ottawa.

SCOTT, S.D. (1969) Hydrotermal growth of single crystals of cinnabar (HgS). *Mat. Res. Bull.* **4** 879-904.

SCOTT, S.D., BARNES, H.L. (1972) Sphalerite-wurtzite equilibria and stoechiometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36** 1275-1295.

SIEMONA, W.J. (1968) Transition metal pyrite dichalcogenides. High-prtesure synthesis and corelation of proprties. *Inorg. Chem.* **7** 2208-2220.

SWEENEY, R.E., KAPLAN, I.R. (1973) Pyrite framboid formation: Laboratory synthesis an marine sediments. *Econ. Geol.* **68** 618-634.

TAYLOR, L.A., FINGER, L.W., (1971) Structure refinement and composition *Carnegie Inst. Wash. Year Book* **69** 319-323.

TAYLOR, L.A., WILLIAMS K.L. (1972) Smythite, $(Fe,Ni)_9S_{11}$-a redefinition. *Amer. Mineral.* **57** 1571-1577.

UDA, M. (1967) The structure of synthetic Fe_3S_4 and the nature of transition to FeS. *Z. Anorg. Alg. Chem.* **350** 105-109.

VALENSI, G. (1950) Contribution au diagrame potential-pH du soufre. *Compt. rend. 2eme Reunion, Comite intern. thermo. Kinetics electrochim., Milan*, 51-68.

VAUGHAN, D.J., BURNS, R.G., BURNS, V.M. (1971) Geochemistry and bonding of thiospinel minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35** 365-381.

WILKIN, R.T., BARNES, H.L. (1996) Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** 4167-4179.

YAMAGUCHI, S., WADA, H., (1973) Fe_2S_3 of the spinel type structure with lattice defect. *Kristall und Technik* **8** 1017-1019.